

Donorsubstituierte (2-Aza)1,3-Butadiene
und Synthesen elektronenreicher
(Hetero)Aromaten

Maria Sramek

Diss
München
1985



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Donorsubstituierte (2-Aza)1,3-Butadiene und
Synthesen elektronenreicher (Hetero)Aromaten

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians Universität München

vorgelegt von
Maria Sramek
aus München

1985

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gompper
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Heinz Langhals

Tag der mündlichen Prüfung: 29.5. 1985

Meinen Eltern

Der Wissende ist noch nicht so weit wie der Forschende,
der Forschende ist noch nicht so weit wie der heiter
Erkennende.

Konfuzius

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1979 bis September 1984 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Rudolf Gompper

durchgeführt. Meinem geschätzten Lehrer danke ich für die wertvollen Ratschläge und die Förderung dieser Arbeit.

Danken möchte ich ebenfalls Frl. R.Margraf, Herrn A.Hammermaier, Frl. S.Sperka, Herrn E.Kardas, Herrn W.Theissig und Frl. B.Nüssel für die experimentelle Mitarbeit im Rahmen ihres Forschungspraktikums.

Frl. K.Jönke und Frl. B.Janker danke ich herzlich für die fleissige, geschickte und zuverlässige Mitarbeit im Rahmen ihrer Ausbildung.

Herrn Dr. H.-U.Wagner schulde ich besonderen Dank für die Durchführung sämtlicher quantenchemischer Rechnungen und für die hilfreichen und anregenden Diskussionen.

Die rasche Zusammenstellung dieser Arbeit wäre ohne die grosszügige Mithilfe von Frau B.Swoboda nicht möglich gewesen, der ich hier besonders herzlich für das Zeichnen der Formelbilder danken möchte.

Für die schnelle und zuverlässige Anfertigung der Analysen und Spektren danke ich den Damen und Herren der mikroanalytischen, physikalischen und massenspektrometrischen Laboratorien.

Ferner möchte ich Frau C.Korb für die Auswertung der Elektronenspektren und die Arbeit am Rechner danken. Dank schulde ich ebenfalls Herrn Dr. J.Hocker für die Durchführung einer Leitfähigkeitsmessung.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A) Einleitung und Aufgabenstellung	1
B) Allgemeiner Teil	6
1. Elektronenreiche 1,3-Butadiene	6
1.1. Synthese	6
1.1.1. Literaturübersicht	6
1.1.2. Herstellung der Ausgangsverbindungen	7
1.1.3. Umsetzung der Salze <u>16-19</u> mit Basen	11
1.2. Versuche zur Synthese des 4-Dimethylamino-1,1-dimethoxy-2-ethylthio-1,3-butadiens (<u>27</u>)	15
1.2.1. Synthese des vinylogen Thioamids <u>25</u>	15
2. Elektronenreiche 2-Aza-1,3-butadiene	17
2.1. Allgemeines	17
2.1.1. Synthese von 1-methyl-1,3-donorsubstituierten 2-Azabutadienen	18
2.1.1.1. Herstellung von 2-Aza-cyaninsalzen	18
2.1.1.2. Reaktion von <u>34a</u> und <u>40-42</u> mit Basen	23
2.1.2. Synthese des 1,3-Bis-dimethylamino-1-ethylthio-2-aza-1,3-butadiens (<u>49</u>)	26
2.1.3. Herstellung der 1-Dimethylamino-3,4-dialkoxy-2-azabutadiene <u>53</u>	28
2.1.4. Synthese der 1-Dimethylamino-3,4,4-triethoxy-2-azabutadiene <u>57</u>	31
2.1.5. Versuch zur Synthese des 1-Dimethylamino-4-methoxy-2-azabutadiens (<u>59</u>)	33
2.2. Synthese des donor-akzeptor-substituierten Azahexatriens <u>66</u>	34
2.2.1. Allgemeines	34
2.2.2. Herstellung des 2-Azapentamethiniumsalzes <u>65</u>	34

	Seite
2.2.3. Reaktion des Salzes <u>65</u> mit Malodinitril	36
3. Cycloadditionen	38
3.1. Cycloadditionen von N-Phenylmaleinimid (<u>70</u>)	38
3.1.1. Umsetzung der 1,3-Pentadiene <u>21</u> und <u>22</u> mit <u>70</u>	38
3.1.1.1. Literaturübersicht	38
3.1.1.2. Herstellung der N-Phenylphthalimide <u>75</u> und <u>77</u>	39
3.1.2. Reaktion der 2-Aza-1,3-butadiene mit <u>70</u>	41
3.1.2.1. Allgemeines	41
3.1.2.2. Cycloadditionen der 2-Azabutadiene <u>49</u> und <u>50</u>	42
3.1.2.3. Umsetzung der 2-Azabutadiene <u>43</u> und <u>44</u>	44
3.1.2.4. Reaktionen der 2-Azabutadiene <u>53</u> mit N-Phenylmaleinimid (<u>70</u>)	46
3.1.2.5. Versuche zu Cycloadditionen der 2-Azabutadiene <u>57</u>	49
3.1.3. Diskussion der Elektronenspektren der N-Phenylphthalimide und Pyridin-3,4-dicarbonsäure-N-phenylimide	50
3.1.3.1. Fluoreszenzspektren der Phthalimide und Pyridinimide	54
3.2. Cycloadditionen von 1,4-Naphthochinon (<u>93</u>)	55
3.2.1. Reaktionen der 1,3-Pentadiene <u>21</u> und <u>22</u> mit <u>93</u>	55
3.2.2. Umsetzung der 2-Azabutadiene <u>43</u> und <u>44</u> mit <u>93</u>	57
3.2.2.1. Literaturübersicht	57
3.2.2.2. Synthese der 2-Aza-anthrachinone <u>101</u> und <u>102</u>	58
3.3. Cycloadditionen von Naphthazarin (<u>103</u>)	60
3.3.1. Allgemeines	60
3.3.2. Umsetzung des 4-Dimethylamino-1,1,2-trimethoxy-1,3-butadiens (<u>69c</u>) mit <u>103</u>	60
3.3.3. Reaktionen der 1,3-Pentadiene <u>21</u> und <u>22</u> mit <u>103</u>	62

	Seite
3.3.4. Cycloadditionen der 2-Azabutadiene <u>44</u> an Naphthazarin (<u>103</u>)	64
3.3.4.1. Literaturübersicht	64
3.3.4.2. Synthese der 2-Aza-5,8-dihydroxyanthrachinone <u>117</u> und <u>118</u>	65
3.4. Cycloadditionen von 1,4-Anthrachinon (<u>119</u>)	67
3.4.1. Allgemeines	67
3.4.2. Reaktionen der Butadiene <u>69c</u> , <u>21b,c</u> und <u>22c</u> mit <u>119</u>	68
3.4.3. Umsetzung der 2-Azabutadiene <u>44</u> mit 1,4-Anthra- chinon (<u>119</u>)	69
3.5. Cycloadditionen von Chinizarin (<u>134</u>)	71
3.5.1. Literaturübersicht	71
3.5.2. Reaktionen des Butadiens <u>69c</u> mit Chinizarin	72
3.5.3. Cycloadditionen der 1,3-Pentadiene <u>21</u> und <u>22c</u> an <u>134</u>	74
3.5.4. Umsetzung des 1,1,3-Tris-dimethylamino-2-aza- butadiens (<u>50</u>) mit Chinizarin (<u>134</u>)	76
3.6. Diskussion der Elektronenspektren	78
4. Reaktionen elektronenreicher 1,3-Butadiene mit 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan (TCNQ)	87
4.1. Umsetzung des 1,3-Bis-dimethylamino-1-methyl- 2-azabutadiens (<u>43a</u>) mit TCNQ	87
4.2. Reaktion des 2,4-Bis-dimethylamino-1,3-penta- diens (<u>22a</u>) mit TCNQ	89
4.3. Umsetzung des 1,1,3-Tris-dimethylamino-2-aza- butadiens (<u>50</u>)	93
5. Synthesen donorsubstituierter Aromaten	95
5.1. Allgemeines	95

5.2.	Reaktion des 1,3-Dimethyl-vinamidiniumsalzes <u>19</u> mit N,N-Dimethylformamid-diethylacetal (<u>45</u>)	96
5.3.	3,5-Bis-dimethylamino-biphenyl (<u>166</u>)	97
5.3.1.	Literaturübersicht	97
5.3.2.	Synthese des Biphenyls <u>166</u>	98
6.	Synthesen elektronenreicher Pyridine	100
6.1.	Allgemeines	100
6.2.	Synthese der 2,6-donorsubstituierten Pyridine <u>174</u> und <u>175</u>	101
6.3.	Herstellung der trisubstituierten Pyridine <u>182</u> und <u>183</u>	103
6.4.	Synthese des 2,4-Bis-dimethylamino-6-methyl- pyridins (<u>182</u>)	106
6.5.	2,4,6-Tris-dimethylamino-pyridin (<u>196</u>)	107
7.	4-Pyridyl- und 1-Phenyl-cyaninsalze	109
7.1.	Herstellung von 4-Pyridyl-cyaninsalzen	109
7.1.1.	Synthese der Vorstufen	109
7.1.2.	Alkylierung der Pyridinderivate <u>199-202</u>	111
7.2.	Synthese von 1-Phenylcyaninsalzen	113
7.3.	Cyclische Voltammetrie von <u>203-206,209</u> und <u>210</u>	116
7.3.1.	Literaturübersicht	116
7.3.2.	Elektrochemische Untersuchung	117
C)	Experimenteller Teil	120
D)	Zusammenfassung	155
E)	Literaturverzeichnis	160

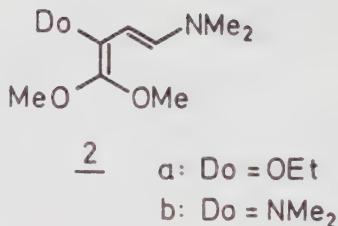
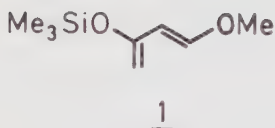
A) Einleitung und Aufgabenstellung

Die (4 + 2)-Cycloaddition ist seit ihrer Entdeckung durch Otto Diels und Kurt Alder¹⁾ die weitaus am meisten bearbeitete Cycloaddition²⁾. Unter der Diels-Alder-Reaktion versteht man im Normalfall die Vereinigung eines elektronenreichen (donorsubstituier-ten) 1,3-Diens mit einem elektronenarmen (akzeptorsubstituierten) Olefin zum sechsgliedrigen Ring. Dabei werden auf Kosten zweier π -Bindungen zwei neue σ -Bindungen gebildet.



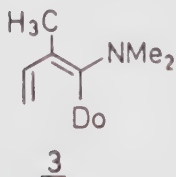
Den umgekehrten Fall, nämlich die Bildung eines sechsgliedrigen Rings aus einem elektronenarmen 1,3-Dien und einem elektronenreichen Olefin, bezeichnet man als Diels-Alder-Reaktion mit "inversen" Elektronenbedarf.

Sowohl die präparativen³⁾ als auch die mechanistischen⁴⁻⁹⁾ Aspekte der Diels-Alder-Reaktion wurden eingehend untersucht. Während der letzten Jahre wurden immer mehr donorsubstituierte 1,3-Butadiene synthetisiert. S. Danishefsky gelang mit der Herstellung des 1-Methoxy-3-trimethylsilyloxy-1,3-butadiens 1¹⁰⁾ der Zugang zu einem vielseitig verwendbaren Dien, welches bereits in vielen Naturstoffsynthesen¹¹⁾ erfolgreich eingesetzt wurde.

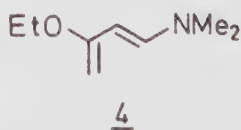


Ausser Alkoxy- und Trimethylsilyloxy-substituenten^{12,13)} wurden auch Thioalkyl- bzw. Thioarylrreste¹³⁾ als Donorsubstituenten in 1,3-Butadiene zur Erhöhung ihrer Reaktivität eingeführt. Besonders reaktiv sind Dialkylamino-1,3-butadiene¹⁴⁾.

Von 1,3-Butadienen, die sowohl Alkoxy- als auch Dialkylamino-substituenten enthalten, sind bisher nur wenige Beispiele bekannt. R.Sobotta^{15,16)} stellte die Diene 2 her; weitere 1,3-Butadiene dieses Typs sind die von L.Ghosez¹⁷⁾ und H.Meerwein et al.¹⁸⁾ synthetisierten 3 und 4.



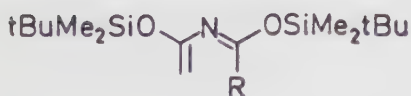
Do = OMe, OPh



Die Diels-Alder-Reaktion lässt sich in vielfacher Hinsicht abwandeln. Heterocyclische Verbindungen können einerseits durch Cycloadditionen von Dienen mit Heterodienophilen¹⁹⁾ synthetisiert werden. Andererseits sind donorsubstituierte 2-Azabutadiene als sehr reaktive Dienkomponenten verwendbar²⁰⁾.

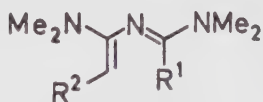
L.Ghosez synthetisierte 1,3-Bis-trialkylsilyloxy-2-azabutadiene 5 durch Silylierung von Diacetamid in Gegenwart einer Base²¹⁾.

Einen einfachen Zugang zu 1,3-Bis-dimethylamino-2-azabutadienen 6 fand U.Heinemann mit der Deprotonierung von 1-Alkyl-2-azavinaminiiniumsalzen^{22,23)}.



5

R = H, CH₃



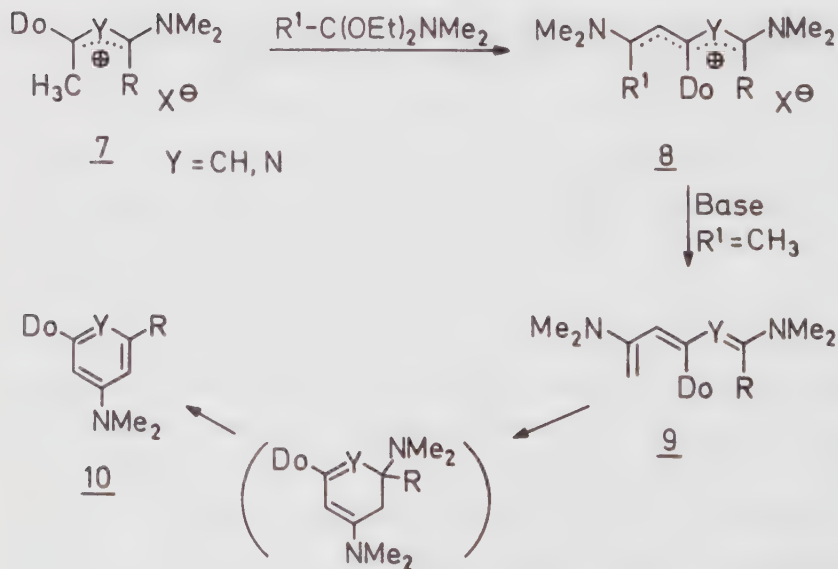
6

R¹ = H, Ph, NMe₂

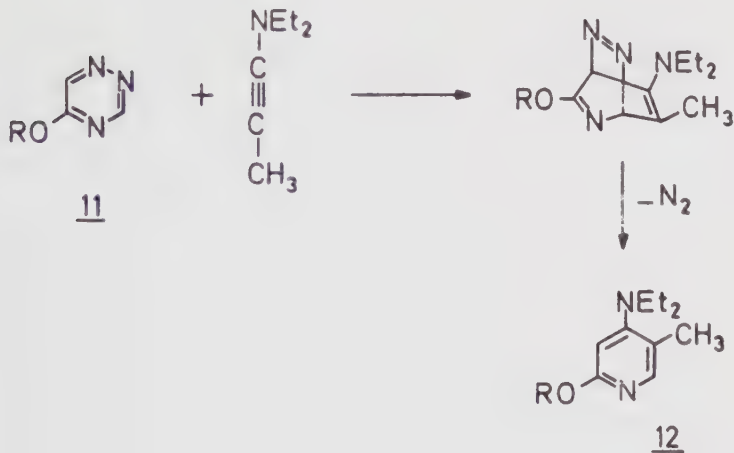
R² = H, Ph

Für donorsubstituierte 2-Azabutadiene gab es ausser den beiden oben erwähnten Methoden bisher kein einfaches und einheitliches Syntheseprinzip. Mit zunehmender Anzahl von Donorsubstituenten nimmt die Reaktivität der 2-Azabutadiene erheblich zu. Ebenso steigt aber auch deren Instabilität. Dies erschwert zwar die Handhabung dieser Butadiene, ändert aber nichts an der Tatsache, dass sie bedeutende Bausteine für die Synthese von Heteroaromaten sind.

1-Alkylvinamidiniumsalze sowie 1-Alkyl-2-aza-vinamidiniumsalze 7 lassen sich leicht in die entsprechenden Pentamethiniumsalze 8 überführen^{24,25}). Die Deprotonierung dieser Salze liefert Hexatriene bzw. 2-Azahexatriene 9, welche nach der von C.Jutz²⁶) beschriebenen Methode über einen electrocyclischen Ringschluss zu Cyclohexadien reagieren. Nach Eliminierung von z.B. Dialkylamin erhält man die donorsubstituierten Aromaten 10.



Pyridine 12, die mehrere Donorsubstituenten, insbesondere Dialkylaminogruppen tragen, konnte H. Neunhoeffer²⁷⁾ durch Cycloaddition von N,N-Diethyl-1-propinylamin an 1,2,4-Triazine 11 und anschließender Stickstoffeliminierung aus der bicyclischen Zwischenstufe erhalten.



Aufgabe dieser Arbeit war es,

- a) donorsubstituierte 1,3-Butadiene sowie 2-Aza-1,3-butadiene herzustellen und ihre Reaktivität in Bezug auf Diels-Alder-Reaktionen zu untersuchen;
- b) ausgehend von 1-Alkylcyaninsalzen neue elektronenreiche Aromaten zu synthetisieren.

B) Allgemeiner Teil

1. Elektronenreiche 1,3-Butadiene

1.1. Synthese

1.1.1. Literaturübersicht

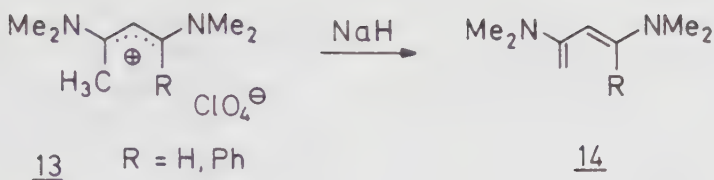
In den letzten Jahren gewann die Synthese donorsubstituierter 1,3-Butadiene besonders unter dem Aspekt ihrer Eignung zur Naturstoffherstellung an Bedeutung. Der überwiegende Anteil dieser Arbeiten befasst sich mit Trialkylsilyloxy-alkoxy-²⁸⁻⁴¹⁾ sowie Bis-trialkylsilyloxy-1,3-butadienen^{42,43)}.

Ausser Bis-alkylthio-^{44,45)} und Bis-phenylthio-1,3-butadienen⁴⁶⁾ wurden auch Vinylketenmercaptale^{47,48)} hergestellt. B.M.Trost untersuchte eingehend die Reaktivität von 2-Alkoxy-3-arylthio-1,3-butadienen^{49,50)}.

Dialkylamino-1,3-butadiene sind besonders oxidations- und säureempfindlich. Sie sind daher nicht in dem Masse untersucht worden wie die oben genannten Diene. Das meistbearbeitete Dien ist das 1-Diethylamino-1,3-butadien⁵¹⁻⁵⁴⁾. Obwohl auch andere, mehrfach dialkylamino-substituierte 1,3-Butadiene synthetisiert wurden⁵⁵⁻⁵⁷⁾, hat man bisher nur wenige in Bezug auf Cycloadditionen^{17,22,58,59)} untersucht.

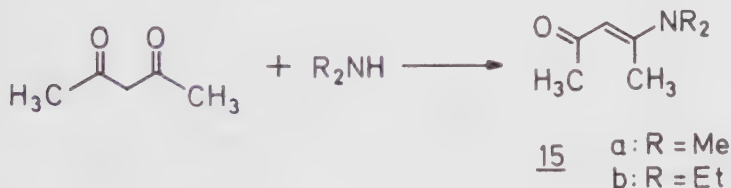
Wie bereits erwähnt, stellte R.Sobotta^{15,16)} die 1,3-Butadiene 2 durch Umsetzung der entsprechenden Cyaninsalze mit Basen her.

U.Heinemann erhielt durch die analoge Reaktion der 1-Alkylvinamidiniumsalze 13^{24,60)} mit Natriumhydrid die 1,3-Bis-dimethylamino-1,3-butadiene 14^{22,59)}. Er isolierte sie jedoch nicht, sondern setzte sie "in situ" weiter mit Dienophilen um.

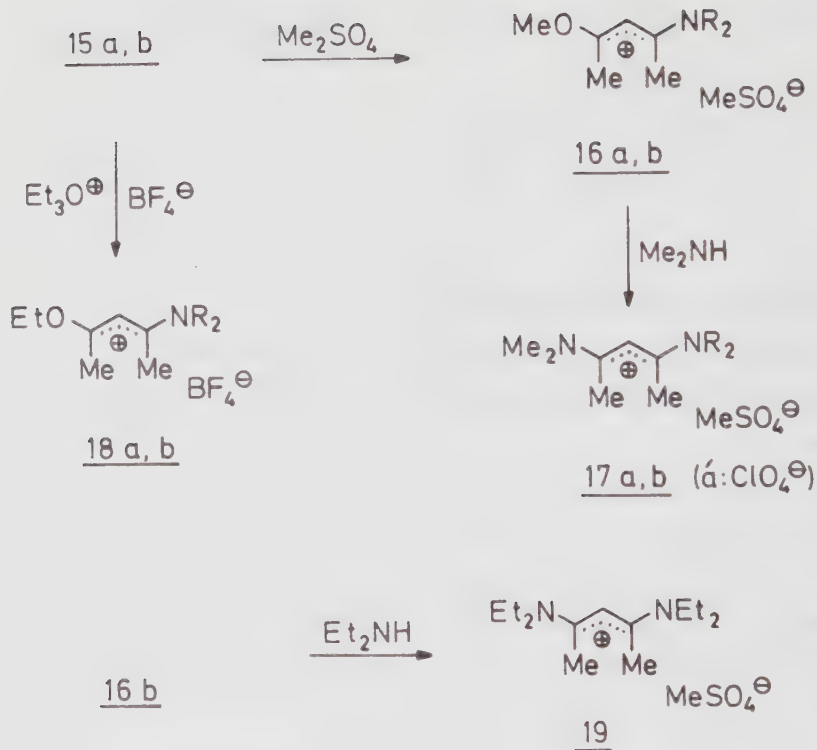


1.1.2. Herstellung der Ausgangsverbindungen

Ausgehend von Acetylaceton können Enaminone, wie z.B. die 4-Dialkylamino-3-penten-2-one 15a²⁴⁾ und 15b⁶¹⁾ synthetisiert werden.



Diese Enaminone sind am Sauerstoff in guten Ausbeuten alkylierbar. Z. Arnold und A. Holý führten die Alkylierung von 15a mit Dimethylsulfat durch, setzten aber das 2-Methoxy-4-dimethyl-imonio-penten-(2)-methylsulfat (16a) gleich weiter mit Dimethylamin und Natriumperchlorat zu 17a um. H. Bredereck et al.⁶²⁾ isolierten 16a auf die gleiche Art und charakterisierten es als ein rotes Öl. Die Pentenone 15a,b lassen sich auch mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat⁶³⁾ umsetzen; dabei entstehen die Salze 18a,b in fast quantitativen Ausbeuten.



Ebenso glatt verläuft der Austausch der Alkoxy- durch Dialkylamino-gruppen. Ausser dem Tetrafluoroborat 18a sind alle Salze rotbraune Öle, die nur durch Ausschütteln mit Ether gereinigt werden konnten. Die spektroskopischen Daten von 16-19 sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1 Spektroskopische Daten von 16-19

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})
<u>16a</u>	2,38 (s; 3H; CH_3) 2,60 (s; 3H; CH_3) 3,53 (s; 6H; NCH_3) 3,66 (s; 3H; OCH_3) 4,03 (s; 3H; CH_3SO_4) 5,65 (s; 1H; H-2)	1600 1060 1010 (Film)
<u>16b</u>	1,35 (t; J=7Hz; 6H; NCH_2CH_3) 2,40 (s; 3H; CH_3) 2,60 (s; 3H; CH_3) 3,63 (s; 3H; OCH_3) 3,90 (q; J=7Hz; 4H; NCH_2CH_3) 4,03 (s; 3H; CH_3SO_4) 5,66 (s; 1H; H-2)	1580 1058 1010 (Film)
<u>17a</u>	2,30 (s; 6H; CH_3) 3,30 (s; 12H; NCH_3) 3,66 (s; 3H; CH_3SO_4) 5,00 (s; 1H; H-2)	1555 1060 1010 (Film)
<u>17b</u>	1,30 (t; J=7Hz; 6H; NCH_2CH_3) 2,40 (s; 3H; CH_3) 2,41 (s; 3H; CH_3) 3,31 (s; 6H; NCH_3) 3,56 (q; J=7Hz; 4H; NCH_2CH_3) 3,66 (s; 3H; CH_3SO_4) 5,05 (s; 1H; H-2)	1550 1060 1010 (Film)

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) σ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})
<u>18a</u>	1,38 (t; J=7Hz; 3H; OCH_2CH_3) 2,30 (s; 3H; CH_3) 2,56 (s; 3H; CH_3) 3,43 (s; 6H; NCH_3) 4,28 (q; J=7Hz; 2H; OCH_2CH_3) 5,50 (s; 1H; H-2)	1580 1035
<u>18b</u>	1,33 (t; J=7Hz; 6H; NCH_2CH_3) 1,43 (t; J=7Hz; 3H; OCH_2CH_3) 2,35 (s; 3H; CH_3) 2,60 (s; 3H; CH_3) 3,75 (q; J=7Hz; 4H; NCH_2CH_3) 4,33 (q; J=7Hz; 2H; OCH_2CH_3) 5,53 (s; 1H; H-2)	1570 1040 (Film)
<u>19</u>	1,30 (t; J=7Hz; 12H; NCH_2CH_3) 2,43 (s; 6H; CH_3) 3,56 (q; J=7Hz; 8H; NCH_2CH_3) 3,70 (s; 3H; CH_3SO_4) 5,15 (s; 1H; H-2)	1545 1058 1010 (Film)

1.1.3. Umsetzung der Salze 16-19 mit Basen

H.Bredereck et al.⁶²⁾ haben 16a mit Natriummethylat umgesetzt und das Acetal 20 isoliert.



Es ist aber auch möglich, mit Hilfe von Basen wie z.B. Kalium-tert.-butylat aus den Salzen 16-19 die Butadiene 21-22 in guten bis sehr guten Ausbeuten zu gewinnen. Bei Verwendung von Natriumhydrid oder Kaliumcarbonat verläuft die Reaktion genauso, die Ausbeuten gehen dabei aber zurück. Sämtliche Butadiene 21-22 sind oxidations-empfindliche Öle, die jedoch unter Stickstoff einige Zeit aufbewahrt werden können.



	R ¹	R ²
<u>21a</u>	OMe	NMe ₂
b	OMe	NEt ₂
c	OEt	NMe ₂
d	OEt	NEt ₂
<u>22a</u>	NMe ₂	NMe ₂
b	NMe ₂	NEt ₂
c	NEt ₂	NEt ₂

Das 2,4-Bis-dimethylamino-1,3-pentadien (22a) wurde bereits von H.Weingarten und M.Miles⁽⁶⁴⁾ durch Umsetzung von Acetylaceton mit Tetrakis(dimethylamino)titan hergestellt. Die ¹H-NMR-Signale von 22a stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein. Sie sind mit den spektroskopischen Daten der 1,3-Pentadiene 21 und 22b,c in Tabelle 2 aufgeführt.

Die grösste Stabilität in dieser Reihe von Dienen weist das 2-Diethylamino-4-ethoxy-1,3-pentadien (21d) auf. Weniger stabil sind erwartungsgemäss die Bis-dialkylamino-pentadiene 22, wobei 22c stabiler ist als 22a. Vom instabilsten Dien 22b konnte, da es sich innerhalb weniger Minuten in Lösungsmitteln wie Deuterochloroform zersetzt, nur ein unsauberes ¹H-NMR-Spektrum erhalten werden. Bei allen anderen 1,3-Pentadienen 21a-d konnten die Signale der ¹H-NMR-Spektren besser zugeordnet werden, obwohl sie alle die doppelte Anzahl der erwarteten Signale aufweisen. Dieser Effekt kann durch die beiden möglichen tautomeren Formen A und B der Pentadiene erklärt werden.



Da die entsprechenden Signale (z.B. Methylsignale) in der Regel in einem Intensitätsverhältnis von 1:1 auftreten, kann auf das Vorliegen von beiden Formen A und B zu jeweils 50% geschlossen werden. Der Nomenklatur der 1,3-Pentadiene wurde immer die B-Form zugrundegelegt.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des 2-Dimethylamino-4-methoxy-1,3-pentadiens (21a) bestätigt die Annahme der beiden tautomeren Formen A und B. Die Zuordnung der Messwerte wurde so getroffen, dass die über die Inkrementmethode berechneten Verschiebungswerte am besten erreicht werden.

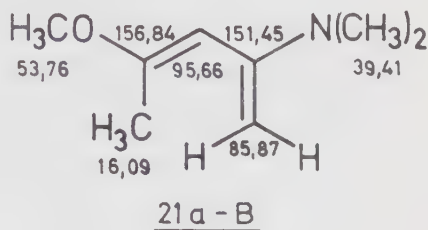
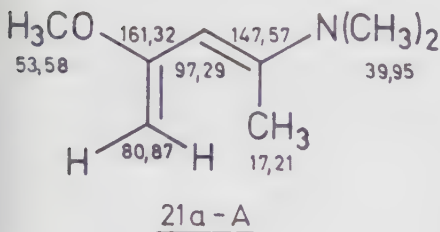


Tabelle 2 Spektroskopische Daten von 21a-d und 22a-c

Verb.	^1H -NMR (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr)/Film ν (cm^{-1})
<u>21a</u>	1,91 (s; 3H; CH_3); 2,05 (s; 3H; CH_3) 2,60 (s; 6H; NCH_3) 2,70 (s; 6H; NCH_3) 3,53 (s; 6H; $2 \times \text{OCH}_3$) 3,73 (s; 1H; H-1); 3,83 (s; 2H; H-1) 3,97 (s; 1H; H-1) 4,63 (s; 1H; H-3); 4,93 (s; 1H; H-3)	1640 1605
<u>21b</u>	1,00 (t; $J=7\text{Hz}$; 6H; NCH_2CH_3) 1,05 (t; $J=7\text{Hz}$; 6H; NCH_2CH_3) 1,95 (s; 3H; CH_3); 2,07 (s; 3H; CH_3) 3,10 (q; $J=7\text{Hz}$; 4H; NCH_2CH_3) 3,16 (q; $J=7\text{Hz}$; 4H; NCH_2CH_3) 3,56 (s; 6H; $2 \times \text{OCH}_3$) 3,70 (s; 1H; H-1); 3,83 (s; 2H; H-1) 3,96 (s; 1H; H-1) 4,66 (s; 1H; H-3); 4,96 (s; 1H; H-3)	1610

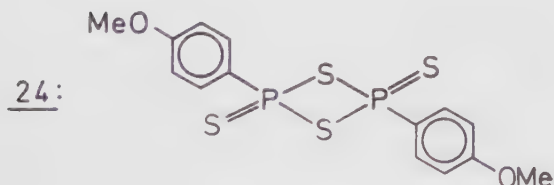
Tabelle 2 (Fortsetzung)

<u>21c</u>	1,26 (t; J=7Hz; 3H; OCH₂CH₃) 1,28 (t; J=7Hz; 3H; OCH₂CH₃) 1,90 (s; 3H; CH₃); 2,05 (s; 3H; CH₃) 2,60 (s; 6H; NCH₃) 2,70 (s; 6H; NCH₃) 3,73 (m_c; 8H; 2xOCH₂CH₃, 4xH-1) 4,63 (s; 1H; H-3); 4,90 (s; 1H; H-3)	1620
<u>21d</u>	1,00 (t; J=7Hz; 6H; NCH₂CH₃) 1,06 (t; J=7Hz; 6H; NCH₂CH₃) 1,26 (t; J=7Hz; 3H; OCH₂CH₃) 1,28 (t; J=7Hz; 3H; OCH₂CH₃) 1,95 (s; 3H; CH₃); 2,07 (s; 3H; CH₃) 3,06 (q; J=7Hz; 4H; NCH₂CH₃) 3,13 (q; J=7Hz; 4H; NCH₂CH₃) 3,73 (q; J=7Hz; 4H; 2xOCH₂CH₃) 3,78 (s; 2H; H-1); 3,90 (s; 2H; H-1) 4,64 (s; 1H; H-3); 4,93 (s; 1H; H-3)	1640
<u>22a</u>	1,95 (s; 3H; CH₃) 2,58 (s; 6H; NCH₃) 2,05 (s; 6H; NCH₃) 3,60 (s; 1H; H-1); 3,75 (s; 1H; H-1) 4,55 (s; 1H; H-3)	1620
<u>22b</u>	1,05 (t; J=7Hz; 6H; NCH₂CH₃) 1,25 (s; 3H; CH₃) 2,60 (s; 6H; NCH₃) 3,10 (q; J=7Hz; 4H; NCH₂CH₃) 3,60 (s; 1H; H-1); 3,75 (s; 1H; H-1) 4,60 (s; 1H; H-3)	
<u>22c</u>	1,01 (t; J=7Hz; 6H; NCH₂CH₃) 1,05 (t; J=7Hz; 6H; NCH₂CH₃) 2,00 (s; 3H; CH₃) 3,10 (q; J=7Hz; 8H; 2xNCH₂CH₃) 3,60 (s; 1H; H-1); 3,80 (s; 1H; H-1) 4,66 (s; 1H; H-3)	1620

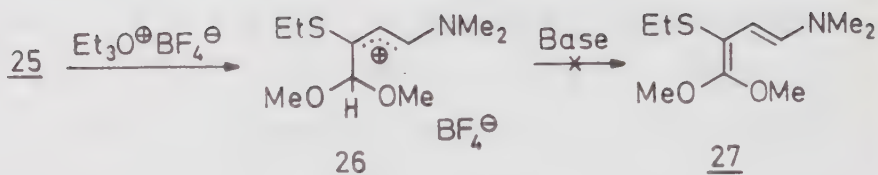
1.2. Versuche zur Synthese des 4-Dimethylamino-1,1-dimethoxy-2-ethylthio-1,3-butadiens (27)

1.2.1. Synthese des vinylogen Thioamids 25

Die Umwandlung des von P.Sobotta^{15,65)} hergestellten 4-Dimethylamino-1,1-dimethoxy-3-buten-2-ons (23) in das Thion 25 gelingt mit dem von S.-O.Lawesson⁶⁶⁾ eingeführten 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiophosphetan-2,4-disulfid (24). Versuche, 23 mit anderen Reagentien wie z.B. Phosphorpentasulfid umzusetzen, führten zu keinem Erfolg.



Das Thion 25 konnte zwar durch Säulenchromatographie an Kieselgel aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt, jedoch nicht analysenrein gewonnen werden, da es sich bei der Destillation zersetzt. Dennoch konnte es mit Triäthylxonium-tetrafluoroborat zum Salz 26 umgesetzt werden, einem braunen Öl, welches sich nur durch Ausschütteln mit Ether einigermaßen reinigen liess (spektroskopische Daten von 23, 25 und 26 siehe Tabelle 3).



Der Versuch, mittels Basen vom Salz 26 zum erwünschten Butadien 27 zu gelangen, blieb ohne Erfolg. Es konnte kein definiertes Produkt erhalten werden, da selbst dann, wenn Substanz isoliert wurde, sich diese bei der destillativen Aufarbeitung zersetzte.

Tabelle 3 Spektroskopische Daten von 23, 25 und 26

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr)/Film ν (cm^{-1})
<u>23</u>	3,00 (s; 3H; NCH_3) 3,06 (s; 3H; NCH_3) 3,42 (s; 6H; $2 \times \text{OCH}_3$) 4,57 (s; 1H; H-1) 5,35 (d; $J=13\text{Hz}$; 1H; H-3) 7,75 (d; $J=13\text{Hz}$; 1H; H-4)	1658 1575
<u>25</u>	3,03 (s; 3H; NCH_3) 3,28 (s; 3H; NCH_3) 3,41 (s; 6H; $2 \times \text{OCH}_3$) 4,83 (s; 1H; H-1) 6,43 (d; $J=12\text{Hz}$; 1H; H-3) 8,30 (d; $J=12\text{Hz}$; 1H; H-4)	1600 1150 1065
<u>26</u>	1,03 (t; $J=7,5\text{Hz}$; 3H; SCH_2CH_3) 3,21 (q; $J=7,5\text{Hz}$; 2H; SCH_2CH_3) 3,35 (s; 3H; NCH_3); 3,40 (s; 3H; NCH_3) 3,61 (s; 3H; OCH_3); 3,70 (s; 3H; OCH_3) 5,26 (s; 1H; H-1) 6,70 (d; $J=11\text{Hz}$; 1H; H-3) 8,48 (d; $J=11\text{Hz}$; 1H; H-4)	1650 1070

2. Elektronenreiche 2-Aza-1,3-butadiene

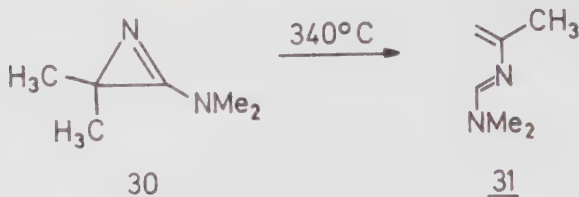
2.1. Allgemeines

2-Aza-1,3-butadiene²⁰⁾ gewannen in den letzten Jahren immer mehr an Interesse, da sie bedeutende Synthesebausteine für Heterocyclen sind. Dennoch sind von 2-Azadienen, die nur Donorsubstituenten tragen, noch nicht viele Vertreter bekannt. In Bezug auf Cycloadditionen sind nur einige wenige dieser 2-Azadiene untersucht worden. Der Grund liegt wahrscheinlich einerseits in der zunehmenden Instabilität mit steigender Zahl an Donorsubstituenten (die meisten 2-Azabutadiene konnten nicht isoliert und mussten somit "in situ" umgesetzt werden). Andererseits gehen 2-Azabutadiene, welche zwar Dialkylaminogruppen besitzen, jedoch mit weiteren Alkyl- und Arylsubstituenten in 1- und 4-Position hochsubstituiert und stabilisiert sind, keine Cycloaddition mehr ein.

Die Synthese von elektronenreichen 2-Aza-1,3-butadienen wurde auf sehr unterschiedliche Art und Weise durchgeführt. Bereits erwähnt wurden die 2-Azadiene 5 und 6 und ihre Herstellung durch Silylierung von Diacetamid²¹⁾ sowie mittels Deprotonierung von 1-Alkyl-2-aza-vinamidiniumsalzen²³⁾. Ein weiteres Syntheseprinzip ist die Thermolyse von Heterocyclen. D.Aue und D.Thomas⁶⁷⁾ gelangten durch Erhitzen des 2-Methoxy-azetins 28 zum Dien 29.



Die Thermolyse des 2-Dimethylamino-1-azirins 30 liefert das 1-Dimethylamino-2-azabutadien 31⁶⁸⁾.



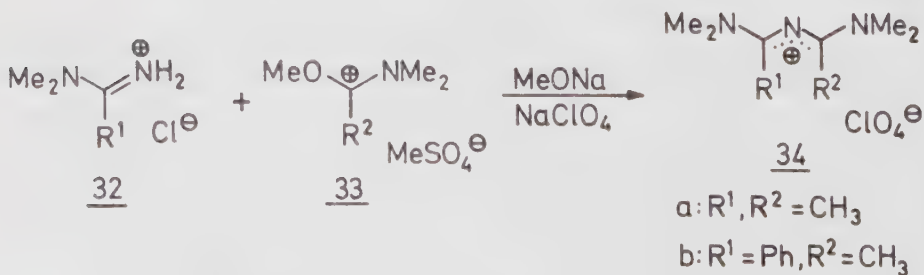
Aus 4-Dialkylamino-3-vinyl-1,2,3-triazolinen konnten durch thermische Spaltung ebenfalls 1-Dialkylamino-2-azabutadiene gewonnen werden⁶⁹⁾.

Analog zur Herstellung donorsubstituierter 1,3-Butadiene (siehe Kapitel 1.1.3.) erwies sich als günstigstes Syntheseprinzip für elektronenreiche 2-Aza-1,3-butadiene die Deprotonierung von 1-Alkyl-2-aza-cyaninsalzen²³⁾.

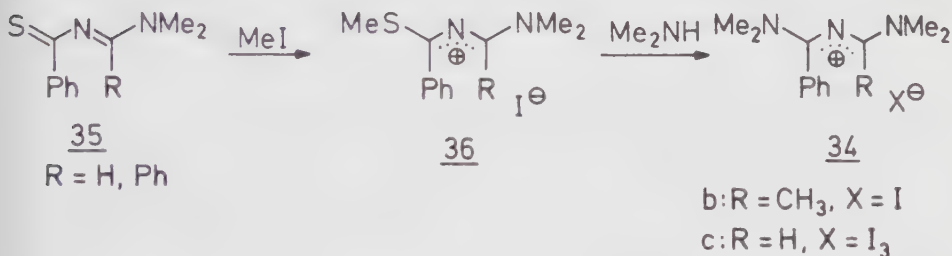
2.1.1. Synthese von 1-methyl-1,3-donorsubstituierten 2-Azabutadienen

2.1.1.1. Herstellung von 2-Aza-cyaninsalzen

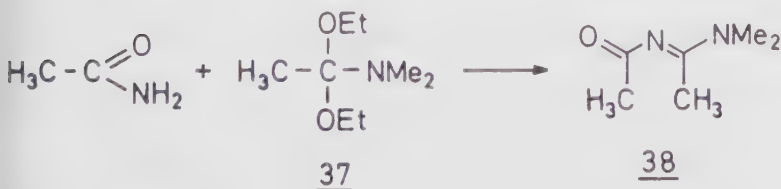
Setzt man die Amidin-hydrochloride 32 mit den Säureamid-Dialkylsulfat-Komplexen 33 um, so gelangt man direkt zu den 2-Azavinamidiniumsalzen 34^{22,23)}.



Um die Donorsubstituenten zu variieren, muss ein anderes Syntheseprinzip verwendet werden. Ähnlich wie die Cyaninsalze 16-19 durch Alkylierung der Enaminone 15 erhalten werden, ist es möglich, 2-Azacyaninsalze durch die Alkylierung von Acylamidinen herzustellen. J.-C.Meslin et al.^{7C)} alkylierten die Amidine 35 mit Methyljodid und erhielten die 2-Azacyaninsalze 36, welche sich mit Dimethylamin weiter zu den 2-Aza-vinamidiniumsalzen 34b,c umsetzen liessen.



Acylamidine lassen sich durch Einwirkung von Formamidacetalen⁷¹⁻³⁾ auf Säureamide synthetisieren. Entsprechend reagiert N,N-Dimethylacetamid-diethylacetal (37)^{18,72)} mit Acetamid in sehr guter Ausbeute zum N,N-Dimethyl-N'-acetyl-acetamidin (38).



Versuche, das Amidin 38 direkt in das N,N-Dimethyl-N⁴-thioacetyl-acetamidin (39) mit Hilfe von Phosphorpentasulfid oder dem Lawesson-Reagens 24 umzuwandeln, schlugen fehl. Die Reaktion von Thioacetamid mit dem Acetal 37 liefert dagegen das Amidin 39 in guten Ausbeuten (spektroskopische Daten von 38 und 39 siehe Tabelle 4).

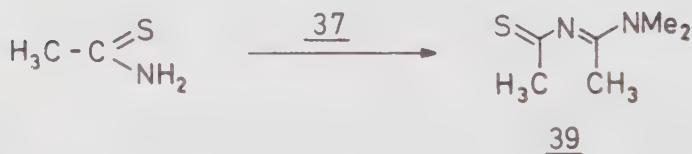


Tabelle 4 Spektroskopische Daten von 38 und 39

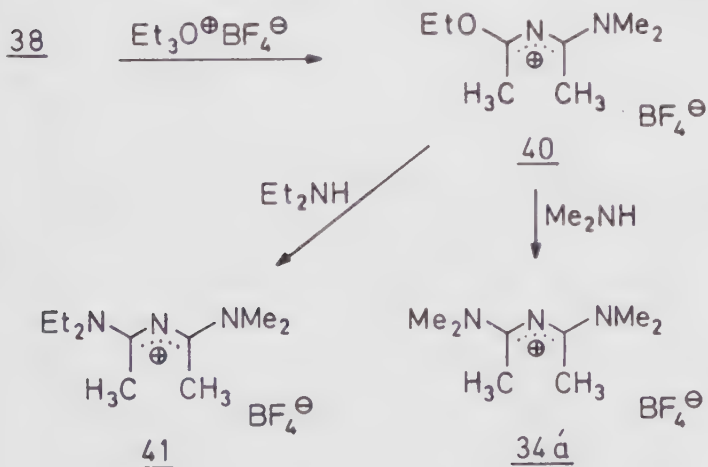
Verb.	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} (nm(lgε))
<u>38</u>	2,08 (s; 3H; CH ₃) 2,20 (s; 3H; CH ₃) 3,05 (s; 6H; NCH ₃)	1665	
<u>39</u>	2,41 (s; 3H; CH ₃) 2,56 (s; 3H; CH ₃) 3,15 (s; 6H; NCH ₃)	1575 1530 1160	395 (2,20) 322 (4,09) 266 (3,68)

Das Amidin 38 ist ein luftempfindliches Öl, welches aber unter Stickstoff längere Zeit gelagert werden kann. Wesentlich stabiler ist das Thioacetyl-amidin 39, das in Form gelber Nadeln anfällt. Im ¹H-NMR-Spektrum von 39 sind alle Signale gegenüber denjenigen im Spektrum von 38 zu tiefem Feld verschoben.

Mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat wird das Amidin 38 fast quantitativ am Sauerstoff zum Salz 40 alkyliert. Die Methylierung verlief nicht erfolgreich, da selbst bei der Verwendung von Trimethyloxonium-tetrafluoroborat⁷⁴⁾ die Alkylierung sowohl am Sauerstoff als auch am Stickstoff erfolgte. Die Produkte liessen sich aus dem Gemisch nicht abtrennen, da beide Öle sind.

Die Umsetzung von 40 mit Dialkylaminen zu den 2-Azavinamidiniumsalzen 41 und 34á verläuft dagegen wieder mit sehr guten Ausbeuten. R.Gompper und U.Heinemann²³⁾ hatten das Perchlorat 34a wie bereits erwähnt aus Acetamidin-hydrochlorid und dem Acetamid-Dimethylsulfat-Komplex synthetisiert.

Das Thioacetyl-acetamidin 39 reagiert wie 38 nahezu quantitativ mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat zu dem Salz 42. Die 2-Azavinamidiniumsalze 34á und 41 fallen als farblose Nadeln an, hingegen sind die Salze 40 und 42 Öle. Die spektroskopischen Daten von 34á und 40-42 sind in Tabelle 5 wiedergegeben.



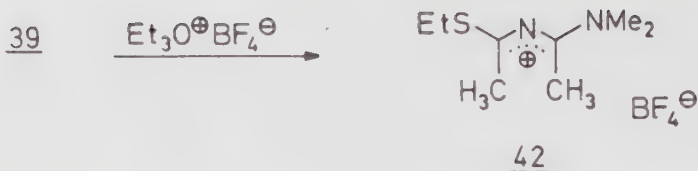


Tabelle 5 Spektroskopische Daten von 34a und 40-42

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})
<u>34a</u>	2,30 (s; 6H; 2x CH_3) 3,03 (s; 6H; NCH_3) 3,13 (s; 6H; NCH_3)	1625 1080
<u>40</u>	1,33 (t; $J=7\text{Hz}$; 3H; OCH_2CH_3) 2,20 (s; 3H; CH_3) 2,50 (s; 3H; CH_3) 3,23 (s; 3H; NCH_3) 3,43 (s; 3H; NCH_3) 4,23 (q; $J=7\text{Hz}$; 2H; OCH_2CH_3)	1670 1060 (Film)
<u>41</u>	1,16 (t; $J=7\text{Hz}$; 6H; NCH_2CH_3) 2,30 (s; 6H; 2x CH_3) 3,11 (s; 3H; NCH_3) 3,21 (s; 3H; NCH_3) 3,51 (q; $J=7\text{Hz}$; 4H; NCH_2CH_3)	1580 1080 1055
<u>42</u>	1,28 (t; $J=7,5\text{Hz}$; 3H; SCH_2CH_3) 2,33 (s; 3H; CH_3) 2,48 (s; 3H; CH_3) 2,96 (q; $J=7,5\text{Hz}$; 2H; SCH_2CH_3) 3,23 (s; 3H; NCH_3) 3,50 (s; 3H; NCH_3)	1650 1060 (Film)

2.1.1.2. Reaktion von 34á und 40-42 mit Basen

Ebenso wie die Salze 16-19 können auch die 2-Azacyaninsalze 34á und 40-42 mit Basen umgesetzt werden. Dabei werden die 2-Azabutadiene 43 und 44 in guten Ausbeuten gebildet; die besten Ausbeuten werden wiederum mit Kalium-tert.-butylat erzielt. Die 2-Azabutadiene 43a und 43b sind besonders oxidationsempfindliche Öle, die sich selbst unter Stickstoff nur wenige Tage aufbewahren lassen. Das stabilste Dien ist das 3-Dimethylamino-1-ethylthio-1-methyl-2-aza-1,3-butadien (44b).



34 á, 40-42

43 a: R = NMe₂

b: R = NEt₂

44 a: R = OEt

b: R = SEt

H. Weingarten et al.⁷⁵⁾ erhielten das 1,3-Bis-dimethylamino-1-methyl-2-aza-1,3-butadien (43a) durch die Reaktion von Tetrakis(dimethylamino)titan mit Diacetamid. Sie isolierten es aber nicht, sondern identifizierten es lediglich mit Hilfe des ¹H-NMR-Spektrums.

Prinzipiell besteht bei diesen 2-Azabutadienen wie zuvor auch bei den 1,3-Pentadienen 21 und 22 (siehe Kapitel 1.1.3.) die Möglichkeit des Auftretens verschiedener Tautomere A und B. In Tabelle 6 sind die spektroskopischen Daten von 43 und 44 angegeben.



Die doppelte Anzahl von Signalen im ^1H -NMR-Spektrum wird jedoch nur bei dem 3-Dimethylamino-1-ethoxy-1-methyl-2-azabutadien (44a) beobachtet. Die jeweiligen Signale treten hier im Verhältnis 2:1 auf. Da wegen der Instabilität des Diens kein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte, ist die genaue Zuordnung der Signale zu einer der beiden Tautomerenstrukturen nicht möglich. Von den zwei Dimethylaminosignalen im ^1H -NMR-Spektrum erscheint dasjenige mit der grösseren Intensität bei höherem Feld (2,58 ppm). Es könnte der Struktur B zugeordnet werden, weil die C=C-Doppelbindung ein schwächerer Akzeptor ist als die C=N-Doppelbindung. Somit sollten die Protonen der Dimethylaminogruppe im Enaminteil der Struktur B stärker abgeschirmt werden als die im Iminteil der Struktur A. Daraus kann auf das vorwiegende Auftreten des Tautomeren B geschlossen werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 44a wurde zur besseren Interpretation der Signale in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, da das Dien, wie auch die beiden 1,3-Bis-dialkylamino-2-azabutadiene 43a und 43b, mit Deuteriochloroform unter H/D-Austausch reagiert. Das bewirkt ein zusätzliches Auftreten weiterer Signale und erschwert die Zuordnung.

Bei dem 3-Dimethylamino-1-ethylthio-1-methyl-2-azabutadien (44b) ist weder ein H/D-Austausch mit Deuteriochloroform noch die doppelte Anzahl der Signale im ^1H -NMR-Spektrum festzustellen.

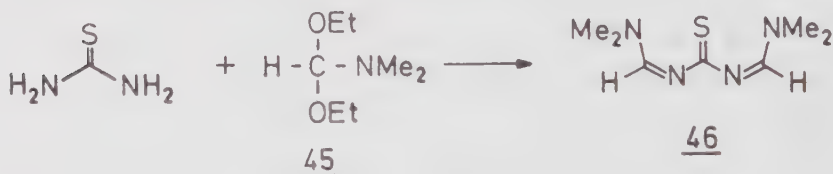
Tabelle 6 ^1H -NMR-Daten von 43 und 44 (CDCl_3)

<u>43a</u>	2,10 (s; 3H; CH_3) 2,93 (s; 6H; NCH_3) 3,00 (s; 6H; NCH_3) 3,33 (s; 2H; H-4)
<u>43b</u>	1,18 (t; J=7Hz; 6H; NCH_2CH_3) 2,33 (s; 3H; CH_3) 2,90 (s; 6H; NCH_3) 3,30 (s; 2H; H-4) 3,51 (q; J=7Hz; 4H; NCH_2CH_3)
<u>44a</u>	2 : 1 1,25 (t; J=7Hz; 3H; OCH_2CH_3) 1,91 (s; 3H; CH_3) 2,58 (s; 6H; NCH_3) 3,03 (m_c; 2H; H-4) 4,06 (q; J=7Hz; 4H; OCH_2CH_3) (CCl_4) 1,10 (t; J=7Hz; 3H; OCH_2CH_3) 1,98 (s; 3H; CH_3) 2,86 (s; 6H; NCH_3) 3,42 (m_c; 2H; H-4)
<u>44b</u>	1,27 (t; J=7,5Hz; 3H; SCH_2CH_3) 2,03 (s; 3H; CH_3) 2,68 (q; J=7,5Hz; 2H; SCH_2CH_3) 2,94 (s; 6H; NCH_3) 4,26 (s; 1H; H-4) 4,35 (s; 1H; H-4)

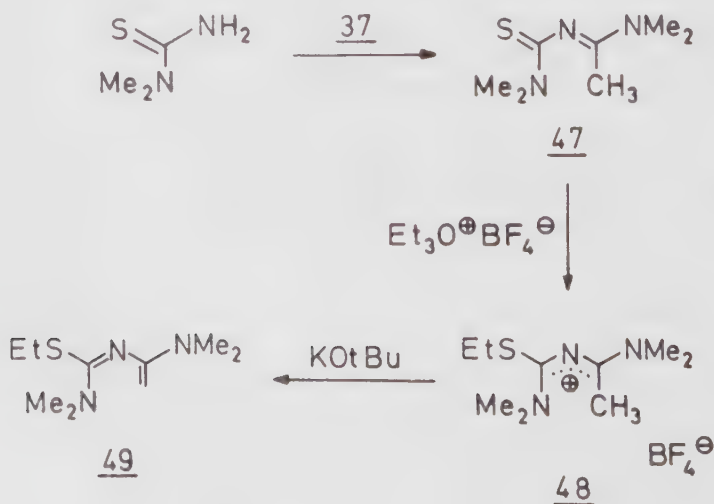
Das IR-Spektrum von 44a zeigt eine CN-Valenzschwingung bei 1605 cm^{-1} .

2.1.2. Synthese des 1,3-Bis-dimethylamino-1-ethylthio-2-aza-1,3-butadiens (49)

In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung berichteten A.Knoll und J.Liebscher⁷⁶⁾ über die Umsetzung von Thioharnstoff mit N,N-Dimethylformamid-diethylacetal (45)⁷¹⁻⁷³⁾. Dabei isolierten sie den N,N'-Bis(dimethylaminomethyliden)thioharnstoff (46).



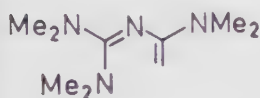
Bei der Reaktion von N,N-Dimethylthioharnstoff⁷⁷⁾ mit dem Acetamid-acetal 37 entsteht 47 in sehr guter Ausbeute. Die Alkylierung von 47 mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat zum Vinamidiniumsalz 48 verläuft ebenfalls glatt. Der N,N-Dimethyl-N'-ethyliden(1-dimethylamino)thioharnstoff (47) fällt in farblosen Nadeln an, dagegen ist das Tetrafluoroborat 48 ein gelbes Öl.



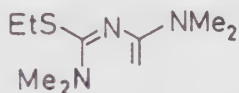
Mit Hilfe von Kalium-tert.-butylat lässt sich 48 zum 2-Azabutadien 49 deprotonieren. Die spektroskopischen Daten von 47-49 sind in Tabelle 7 angegeben.

Das 1,3-Bis-dimethylamino-1-ethylthio-2-azabutadien (49) ist wie die anderen 2-Azabutadiene ein oxidationsempfindliches Öl. Es ist ein Analogon des 1,1,3-Tris-dimethylamino-2-azabutadiens (50), das von R.Gompper und U.Heinemann²³⁾ synthetisiert, jedoch nicht isoliert, sondern "in situ" umgesetzt wurde.

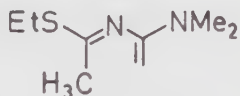
In der Reihe vergleichbar substituierter 2-Azabutadiene liegt 49, was die Stabilität betrifft, zwischen dem besonders luftempfindlichen Tris-dimethylamino-2-azabutadien 50 und dem 3-Dimethylamino-1-ethylthio-1-methyl-2-azabutadien (44b).



50



49



44 b

Tabelle 7 Spektroskopische Daten von 47-49

Verb.	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} (nm(lgε))
<u>47</u>	2,23 (s; 3H; CH ₃) 2,97 (s; 6H; NCH ₃) 3,06 (s; 3H; NCH ₃) 3,40 (s; 3H; NCH ₃)	1595 1180 1125	262 (4,27)
<u>48</u>	1,38 (t; J=7,5Hz; 3H; SCH ₂ CH ₃) 2,26 (s; 3H; CH ₃) 2,90 (q; J=7,5Hz; 2H; SCH ₂ CH ₃) 3,20 (s; 3H; NCH ₃) 3,30 (s; 9H; NCH ₃)	1600 1065	

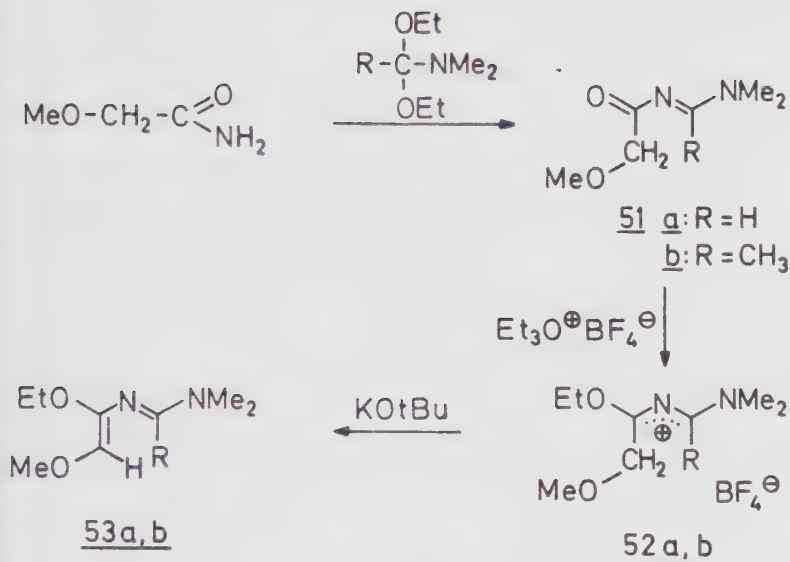
Tabelle 7 (Fortsetzung)

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})
<u>49</u>	1,25 (t; J=7,5 Hz; 3H; SCH_2CH_3) 2,70 (q; J=7,5 Hz; 2H; SCH_2CH_3) 2,97 (m_c ; 12H; NCH_3) 3,72 (m_c ; 2H; H-4)	1590

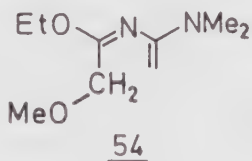
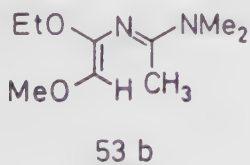
2.1.3. Herstellung der 1-Dimethylamino-3,4-dialkoxy-2-azabutadiene 53

Die Einführung weiterer Donorsubstituenten in das 2-Azabutadien-system erfolgt am einfachsten durch Umsetzung substituierter Acetamide mit Amidacetalen. Da sich Alkoxygruppen günstiger auf die Stabilität von 2-Azabutadienen auswirken als z.B. Dialkylaminogruppen, wurde hier Methoxyacetamid als Ausgangssubstanz verwendet. Bei den Acetylamidinen 51a und 51b handelt es sich um luftempfindliche Öle, die sich mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat zu den 2-Azacyaninsalzen 52 alkylieren lassen. Die Methylierung liefert hier, wie zuvor auch bei dem Amidin 38, ein Gemisch aus O- und N-alkyliertem Produkt. 52a ist ein Öl; 52b dagegen kristallisiert in farblosen Nadeln.

Auch in diesem Fall können die 2-Azabutadiene 53a und 53b in guten Ausbeuten durch Deprotonierung der Cyaninsalze 52 gewonnen werden. Die Diene 53 entsprechen in ihrer Stabilität den 2-Azabutadienen 44a,b; wobei 53b stabiler ist als 53a und sich auch besser destillativ reinigen lässt. In Tabelle 8 sind die spektroskopischen Daten von 51-53 zusammengefasst.



Analog den Cyaninsalzen 16-19 und 40 könnte das 2-Azacyaninsalz 52b sowohl an der Methyl- als auch an der Methylengruppe deprotoniert werden. Das Ergebnis wären die 2-Azabutadiene 53b und 54.



Das ^1H -NMR-Spektrum des Diens schliesst die Struktur von 54 jedoch aus, da ein Methylsignal bei 1,95 ppm und ein Signal des Olefinprotons bei 5,40 ppm zu sehen sind. Es gibt im Spektrum keine Signale, die auf die Existenz von Methylenprotonen oder eines weiteren Isomeren hinweisen. Es bildet sich also nur 53b (75%) und zwar durch die Deprotonierung von 52b an der Methylengruppe.

Tabelle 8 Spektroskopische Daten von 51-53

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})
<u>51a</u>	3,06 (s; 3H; NCH_3); 3,15 (s; 3H; NCH_3) 3,43 (s; 3H; OCH_3) 4,10 (s; 2H; CH_2) 8,48 (s; 1H; H-1)	1670 1605
<u>51b</u>	2,26 (s; 3H; CH_3) 3,06 (s; 6H; NCH_3) 3,43 (s; 3H; OCH_3) 4,03 (s; 2H; CH_2)	1630 1570
<u>52a</u>	1,38 (t; $J=7\text{Hz}$; 3H; OCH_2CH_3) 3,28 (s; 3H; NCH_3); 3,40 (s; 3H; NCH_3) 3,53 (s; 3H; OCH_3) 4,30 (s; 2H; CH_2) 4,43 (q; $J=7\text{Hz}$; 2H; OCH_2CH_3) 8,80 (s; 1H; H-1)	1650 1610 1105 1060
<u>52b</u>	1,33 (t; $J=7\text{Hz}$; 3H; OCH_2CH_3) 2,43 (s; 3H; CH_3) 3,18 (s; 3H; NCH_3); 3,37 (s; 3H; NCH_3) 3,41 (s; 3H; OCH_3) 4,16 (s; 2H; CH_2) 4,26 (q; $J=7\text{Hz}$; 2H; OCH_2CH_3)	1670 1645 1080 1060
<u>53a</u>	1,19 (t; $J=7\text{Hz}$; 3H; OCH_2CH_3) 2,91 (s; 6H; NCH_3) 3,48 (s; 3H; OCH_3) 3,53 (q; $J=7\text{Hz}$; 2H; OCH_2CH_3) 3,65 (s; 1H; H-4); 7,66 (s; 1H; H-1)	1620
<u>53b</u>	1,23 (t; $J=7\text{Hz}$; 3H; OCH_2CH_3) 1,95 (s; 3H; CH_3) 2,96 (s; 6H; NCH_3) 3,43 (s; 3H; OCH_3) 3,65 (q; $J=7\text{Hz}$; 2H; OCH_2CH_3) 5,40 (s; 1H; H-4)	1650 1600

2.1.4. Synthese der 1-Dimethylamino-3,4,4-triethoxy-2-azabutadiene 57

Nach dem gleichen Schema wie in den vorhergehenden Kapiteln geschildert lässt sich auch Diethoxy-acetamid⁷⁸⁾ mit den Amidacetalen 37 und 45 über die Amidine 55 zu den 2-Azacyaninsalzen 56a,b umsetzen. Diese Salze können aber nicht mehr ohne weiteres mit Basen wie Kaliumcarbonat oder Kalium-tert.-butylat deprotoniert werden. Versuche mit Natriumhydrid führten zwar zu den 2-Azabutadienen 57, die Ausbeuten waren aber gering. Es entstand ausserdem ein Gemisch des Butadiens mit dem jeweiligen Ausgangsprodukt 55, das wegen der geringen Unterschiede der Siedepunkte destillativ schlecht zu trennen war. Die 2-Azabutadiene konnten nicht in analysenreiner Form isoliert, sondern nur mit Hilfe des ¹H-NMR-Spektrums identifiziert werden (spektroskopische Daten von 55-57 siehe Tabelle 9).

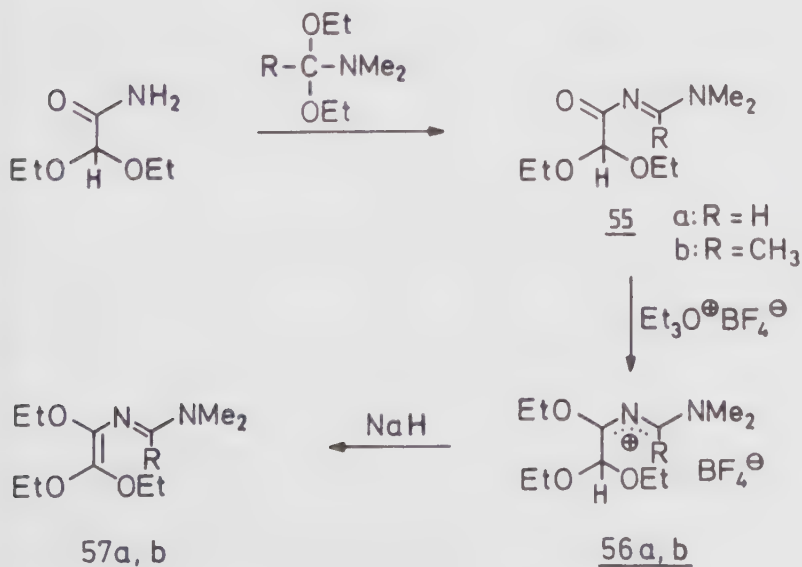


Tabelle 9 Spektroskopische Daten von 55-57

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})
55a	1,25 (t; J=7Hz; 6H; OCH_2CH_3) 3,13 (s; 3H; NCH_3); 3,17 (s; 3H; NCH_3) 3,70 (q; J=7Hz; 4H; OCH_2CH_3) 4,93 (s; 1H; H-4); 8,53 (s; 1H; H-1)	1670 1610
55b	1,21 (t; J=7Hz; 6H; OCH_2CH_3) 2,24 (s; 3H; CH_3) 3,05 (s; 6H; NCH_3) 3,65 (q; J=7Hz; 4H; OCH_2CH_3) 4,80 (s; 1H; H-4)	1640 1570
56a	1,23 (t; J=7Hz; 6H; OCH_2CH_3) 1,40 (t; J=7Hz; 3H; OCH_2CH_3) 3,23 (s; 3H; NCH_3); 3,48 (s; 3H; NCH_3) 3,65 (q; J=7Hz; 2H; OCH_2CH_3) 4,30 (q; J=7Hz; 4H; OCH_2CH_3) 5,08 (s; 1H; H-4); 8,75 (s; 1H; H-1)	1705 1650 1080
56b	1,23 (t; J=7Hz; 3H; OCH_2CH_3) 1,26 (t; J=7Hz; 6H; OCH_2CH_3) 2,45 (s; 3H; CH_3) 3,18 (s; 3H; NCH_3); 3,43 (s; 3H; NCH_3) 3,70 (q; J=7Hz; 4H; OCH_2CH_3) 4,30 (q; J=7Hz; 2H; OCH_2CH_3) 4,93 (s; 1H; H-4)	1580 1070
57a	1,20 (t; J=7Hz; 9H; OCH_2CH_3) 2,83 (s; 3H; NCH_3); 2,96 (s; 3H; NCH_3) 3,61 (q; J=7Hz; 4H; OCH_2CH_3) 4,18 (q; J=7Hz; 2H; OCH_2CH_3) 7,93 (s; 1H; H-1)	
57b	1,23 (t; J=7Hz; 9H; OCH_2CH_3) 2,30 (s; 3H; CH_3); 3,10 (s; 6H; NCH_3) 3,70 (q; J=7Hz; 4H; OCH_2CH_3) 3,95 (q; J=7Hz; 2H; OCH_2CH_3)	

2.1.5. Versuch zur Synthese des 1-Dimethylamino-4-methoxy-2-azabutadiens (59)

Primäre Amine reagieren mit Amidacetalen zu Amidinen⁷¹⁾.

Aus der Umsetzung des 2,2-Dimethoxyethylamins mit N,N-Dimethylformamid-diethylacetal (45) geht das Amidin 58 in guter Ausbeute hervor (spektroskopische Daten siehe Tabelle 10).

Die Eliminierung von Methanol sollte das erwünschte 2-Azabutadien 59 liefern. Dies konnte aber weder mit Toluolsulfonsäure noch mit Calcium oder Natrium erreicht werden. In jedem dieser Fälle wurde wieder das Amidin 58 isoliert.

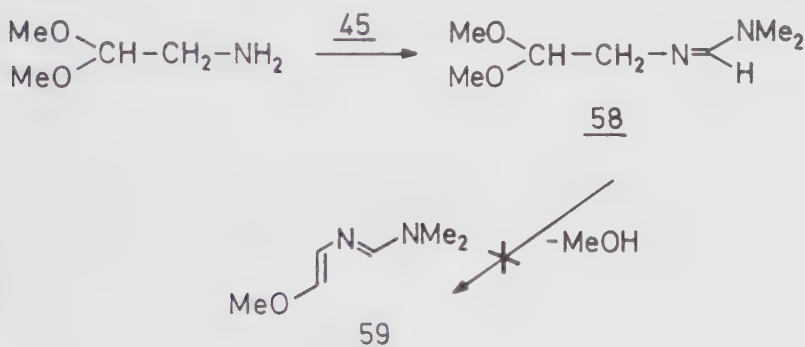


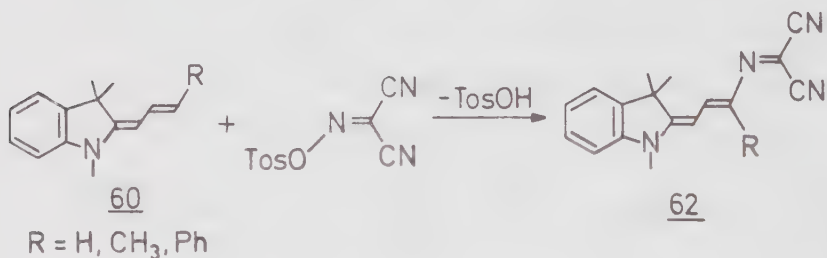
Tabelle 10 Spektroskopische Daten von 58

¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)
2,81 (s; 6H; NCH ₃)	1660
2,90 (d; J=5Hz; 2H; CH ₂)	1650
3,33 (s; 6H; OCH ₃)	
4,33 (t; J=5Hz; 1H; H-4)	
7,20 (s; 1H; H-1)	

2.2. Synthese des donor-akzeptor-substituierten Azahexatriens 66

2.2.1. Allgemeines

J.-P.Fleury et al.⁷⁹⁾ synthetisierten die stabilen 2-Azahexatriene 62 durch die Reaktion der Dienamine 60 mit O-(p-Toluolsulfonyl)isonitrosomalodinitril (61). Die längstwelligen Maxima in den Elektronenspektren von 62 liegen zwischen 569 und 574 nm (in Ethanol).

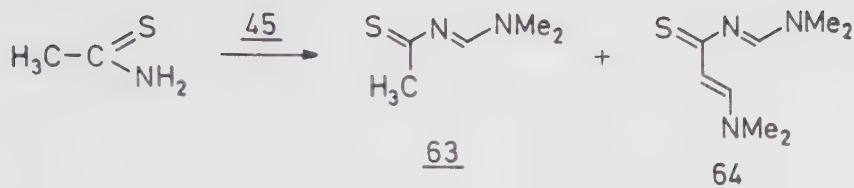


Vinamidiniumsalze lassen sich mit CH-aciden Verbindungen zu donor-akzeptor-substituierten Butadienen und Hexatrienen umsetzen^{65,80)}. Ebenso reagieren 2-Azavinamidiniumsalze mit methylenaktiven Verbindungen zu stabilen "Push-Pull"-2-Azabutadienen und 2-Azahexatrienen²⁶⁾.

2.2.2. Herstellung des 2-Azapentamethiniumsalzes 65

Thioacetamid kann mit Formamidacetalen sowohl an der Aminogruppe als auch an der Methylgruppe reagieren. Ausserdem bildet sich das doppelt formylierte Produkt.

In der bereits erwähnten Veröffentlichung, die während dieser Untersuchungen erschien, beschreiben A.Knoll und J.Liebscher⁷⁶⁾ die Reaktion von Thioacetamid mit Formamidacetalen. Sie setzten die dreifache Menge an N,N-Dimethylformamid-dialkylacetal 45 ein, isolierten aber nicht 63, sondern nur 64 (21%), das sie als Perchlorat charakterisierten.



Bei Einwirkung der doppelten äquimolaren Menge an Formamidacetal 45 auf Thioacetamid und Kühlung auf 0°C entsteht ein Gemisch aus 63 und 64. Das N-(3-Aminothioacryloyl)-formamidin 64 wird in 55% Ausbeute aus dem Reaktionsgemisch isoliert; es kristallisiert in Form ockergelber Nadeln. Die Destillation des Rückstandes liefert 22% des N,N-Dimethyl-N'-thioacetyl-formamidins (63), eines luftempfindlichen rotgelben Öls.

Mit Triethyloxonium-tetrafluorborat wird 64 fast quantitativ am Schwefel alkyliert. Das 2-Azapentamethiniumsalz 65 bildet gelbbraune Nadeln. Die spektroskopischen Daten von 63-65 sind in Tabelle 11 angegeben.

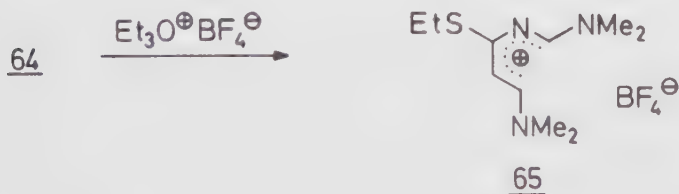


Tabelle 11 Spektroskopische Daten von 63-65

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm(lg ϵ))
<u>63</u>	2,63 (s; 3H; CH_3) 3,30 (s; 6H; NCH_3) 9,13 (s; 1H; H-1)	1625 1255 1020 (Film)	
<u>64</u>	2,98 (s; 6H; NCH_3) 3,07 (s; 3H; NCH_3) 3,11 (s; 3H; NCH_3) 5,90 (d; J=12Hz; 1H; H-4) 8,20 (d; J=12Hz; 1H; H-5) 8,83 (s; 1H; H-1)	1610 1585 1250 1080	385 (4,43) 348 (4,41) 292 (3,52)
<u>65</u>	1,31 (t; J=7,5Hz; 3H; SCH_2CH_3) 3,05 (q; J=7,5Hz; 2H; SCH_2CH_3) 3,10 (s; 6H; NCH_3) 3,30 (s; 3H; NCH_3) 3,38 (s; 3H; NCH_3) 5,57 (d; J=12Hz; 1H; H-4) 8,00 (d; J=12Hz; 1H; H-5) 8,10 (s; 1H; H-1)	1638 1610 1120 1085 1045	386 (4,61) 317 (4,16) 249 (3,65)

2.2.3. Reaktion des Salzes 65 mit Malodinitril

In Gegenwart von Pyridin lässt sich das Pentamethiniumsalz 65 mit Malodinitril umsetzen. Das Produkt fällt in guter Ausbeute in Form orangegelber Nadeln an (spektroskopische Daten siehe Tabelle 12). Es gibt für Malodinitril die Möglichkeit, mit 65 entweder am C-1 oder C-5 zu reagieren. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind nur die Signale eines der beiden möglichen Isomeren 66a und 66b zu sehen; die Daten ermöglichen aber keine eindeutige Entscheidung zugunsten einer der beiden Strukturen.

Gemäss dem auf Allylkationen⁶⁵⁾ angewandten Allopolarisierungsprinzip⁸¹⁾ ist der nucleophile Angriff eher am C-5 des Salzes 65 zu erwarten. Das Signal bei 7,90 ppm im ¹H-NMR-Spektrum entspricht dem eines Formamidin-Wasserstoffs. Es ist daher wahrscheinlicher, dass sich 66a gebildet hat.

Versuche, das Azahexatrien 66 thermisch zu einem Dihydropyridin zu cyclisieren und somit die Struktur zu bestimmen, schlugen fehl.

Das Hexatrien ist so stabil, dass es weder einen elektrocyclischen Ringschluss eingeht, noch sich beim Erhitzen zersetzt.

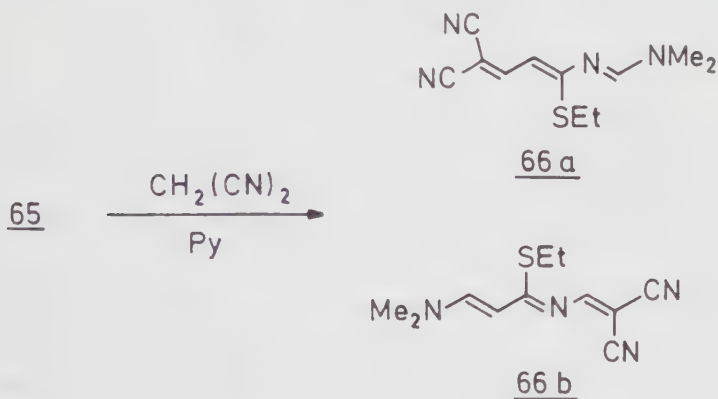


Tabelle 12 Spektroskopische Daten von 66

¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} (nm (lg ε))
1,36 (t; J=7Hz; 3H; SCH ₂ CH ₃)	2210	428 (4,59)
3,00 (q; J=7Hz; 2H; SCH ₂ CH ₃)	1620	317 (3,95)
3,10 (s; 3H; NCH ₃)	1525	289 (3,77)
3,15 (s; 3H; NCH ₃)		
5,90 (d; J=12Hz; 1H)		
7,90 (s; 1H)		
8,10 (d; J=12Hz; 1H)		

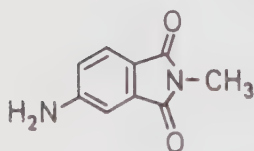
3. Cycloadditionen

3.1. Cycloadditionen mit N-Phenylmaleinimid (70)⁸²⁾

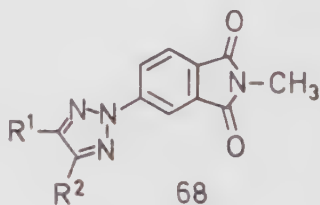
3.1.1. Umsetzung der 1,3-Pentadiene 21 und 22 mit 70

3.1.1.1. Literaturübersicht

Ausgehend vom 4-Amino-N-methyl-phthalimid (67)⁸³⁾ stellten H.Langhals und K.Fritzsche⁸⁴⁾ die in 4-Position mit Triazololderivaten substituierten N-Methylphthalimide 68 her. Die Phthalimide 67 und 68 wurden hinsichtlich ihrer Eignung als Fluoreszenzfarbstoffe untersucht.

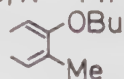


67

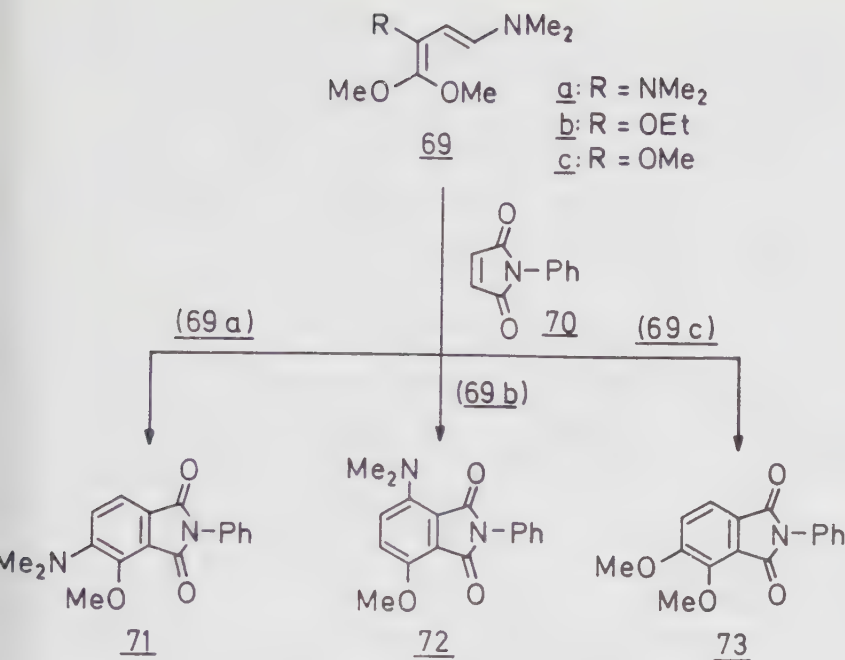


68

a: R¹ = Me, R² = Ph

b: R¹, R² = 

Die Mehrzahl der bekannten N-Phenylphthalimide ist am N-Phenylrest substituiert. Es gibt nicht viele N-Phenylphthalimide, die nur Donorsubstituenten am aromatischen Teil des Phthalimids tragen. R.Gompper und R.Sobotta¹⁶⁾ erhielten durch Cycloaddition des 1,3-Butadiens 69a mit N-Phenylmaleinimid (70) das 4-Dimethylamino-3-methoxy-N-phenylphthalimid (71). Die Umsetzung der Diene 69b und 69c mit 70 lieferte die Phthalimide 72 und 73⁸⁵⁾.



3.1.1.2. Herstellung der N-Phenylphthalimide 75 und 77

Bei der Umsetzung der 1,3-Pentadiene 21 und 22 mit N-Phenylmaleinimid (70), durchgeführt bei 0°C , bilden sich zunächst hellrote Primäraddukte (74 bzw. 76). Die Aromatisierung der Primäraddukte erfolgt bei der Chromatographie an Kieselgel. Im Fall der Diene 21 verläuft die Bildung der Phthalimide unter Alkohol- und Wasserstoffabspaltung; es werden nur die Dialkylamino-N-phenylphthalimide 75 und 77 isoliert. Aus den Primäraddukten der Bis-dialkylamino-1,3-pentadiene 22 wird Dialkylamin eliminiert. Das einzige Dien, dessen Cycloaddition zwei Produkte liefert, ist das 2-Diethylamino-4-dimethylamino-1,3-pentadien (22b). Da 22b in Form von zwei Tautomeren auftreten kann (siehe Kapitel 1.1.3.), entstehen beide Primäradduk-

te 74 und 76. Diese reagieren weiter zu den Phthalimiden, wobei 75 in höherer Ausbeute (42%) als 77 (15%) gewonnen wird. Die N-Phenylphthalimide 75 und 77 sind gelbe Nadeln, die gelbgrün fluoreszieren. Besonders intensiv ist die Fluoreszenz in chlorierten Lösungsmitteln. In Tabelle 13 sind die spektroskopischen Daten von 75 und 77 wiedergegeben.

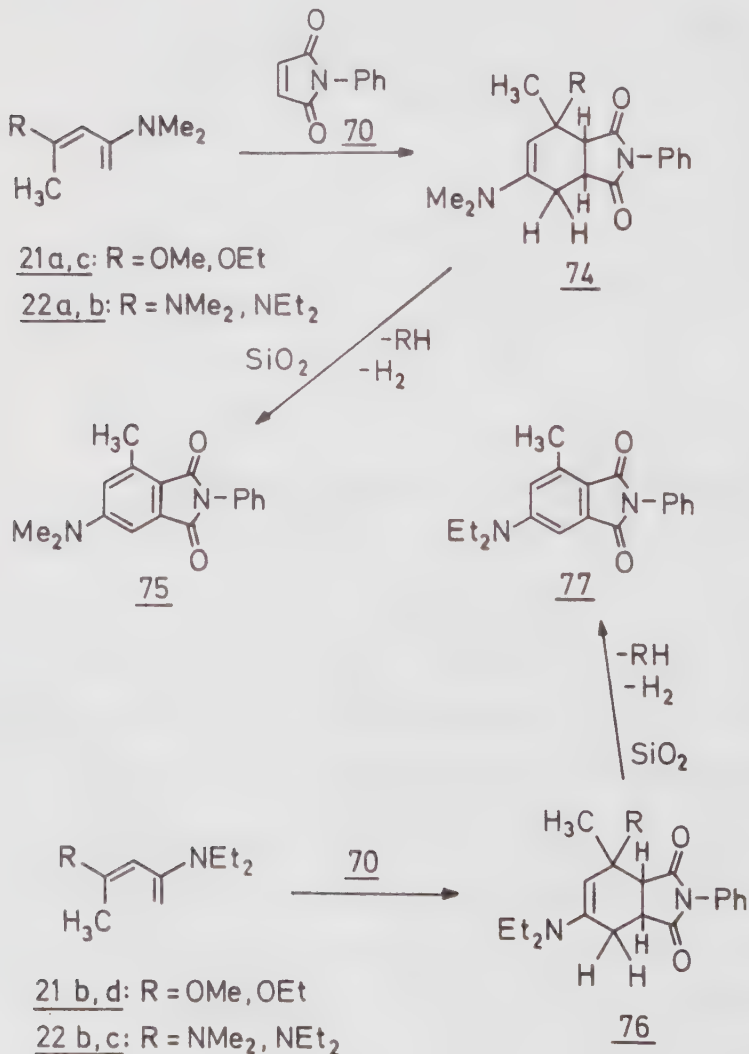


Tabelle 13 Spektroskopische Daten von 75 und 77

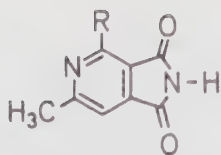
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm(lg ϵ))
<u>75</u>	2,62 (s; 3H; CH_3) 3,10 (s; 6H; NCH_3) 6,53 (d; $J=2,5\text{Hz}$; 1H; H-4) 7,00 (d; $J=2,5\text{Hz}$; 1H; H-6) 7,40 (s; 5H; Phenyl-H)	1755 1695 1620	395 (3,81) 313 (3,97)s 271 (4,40)
<u>77</u>	1,18 (t; $J=7\text{Hz}$; 6H; NCH_2CH_3) 2,57 (s; 3H; CH_3) 3,40 (q; $J=7\text{Hz}$; 4H; NCH_2CH_3) 6,45 (d; $J=2,5\text{Hz}$; 1H; H-4) 6,88 (d; $J=2,5\text{Hz}$; 1H; H-6) 7,30 (s; 5H; Phenyl-H)	1765 1705 1625	402 (3,81) 326 (4,02) 319 (4,01)s 274 (4,40)

Die Signale der aromatischen Protonen und der Methylgruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Diethylaminophthalimids 77 sind etwas zu höherem Feld verschoben als die entsprechenden Signale von 75. Dies ist auf die grössere Donorstärke der Diethylaminogruppe zurückzuführen. In Kapitel 3.1.3. werden die Elektronenspektren der Phthalimide diskutiert.

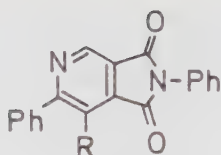
3.1.2. Reaktionen der 2-Aza-1,3-butadiene mit 70

3.1.2.1. Allgemeines

P.Papini et al.⁸⁶⁾ stellten die Cinchomeronimide bzw. Pyridin-3,4-dicarbonsäureimide 78 aus Cinchomeronsäuren her. Sie beschrieben 78a als eine gelbe Substanz, die in alkoholischer Lösung intensiv gelbgrün fluoresziert. Die N,6-Diphenylpyridin-3,4-dicarbonsäureimide 79 wurden aus 4-Phenyloxazol und N-Phenylmaleinimid synthetisiert⁸⁷⁾.



78 a: R = OH
b: R = NH₂



79 a: R = H
b: R = OH

3.1.2.2. Cycloadditionen der 2-Azabutadiene 49 und 50

Alle Umsetzungen der 2-Azabutadiene mit N-Phenylmaleinimid (70) werden auf die gleiche Weise wie die der 1,3-Pentadiene 21 und 22 durchgeführt (siehe Kapitel 3.1.1.2.). Die Aufarbeitung erfolgt mittels Säulenchromatographie.

Aus dem Produktgemisch der Reaktion von 1,3-Bis-dimethylamino-1-ethylthio-2-azabutadien (49) mit N-Phenylmaleinimid (70) wurde als einziges identifizierbares Produkt das 2,6-Bis-dimethylamino-pyridin-3,4-dicarbonsäure-N-phenylimid (82) isoliert. Daraus ist zu schliessen, dass sich aus dem Primäraddukt 80 bevorzugt Ethylmercaptan anstatt Dimethylamin abgespalten hat.

Das 1,1,5-Tris-dimethylamino-2-azabutadien (50)²³⁾ reagiert mit 70 über das Addukt 81 ebenfalls zum Pyridinimid 82. Ausser durch Eliminierung von Ethylmercaptan bzw. Dimethylamin erfolgt in beiden Fällen die Aromatisierung durch Abspaltung von Wasserstoff.

82 kristallisiert in Form gelber Nadeln; es fluoresziert gelbgrün in Lösungsmitteln wie z.B. Methylenchlorid. Die Ausbeute an 82 liegt bei der Umsetzung des Diens 49 etwas niedriger (40%) als bei der Verwendung des Tris-dimethylamino-diens 50 (46%). In Tabelle 14 sind die spektroskopischen Daten von 82 aufgeführt.

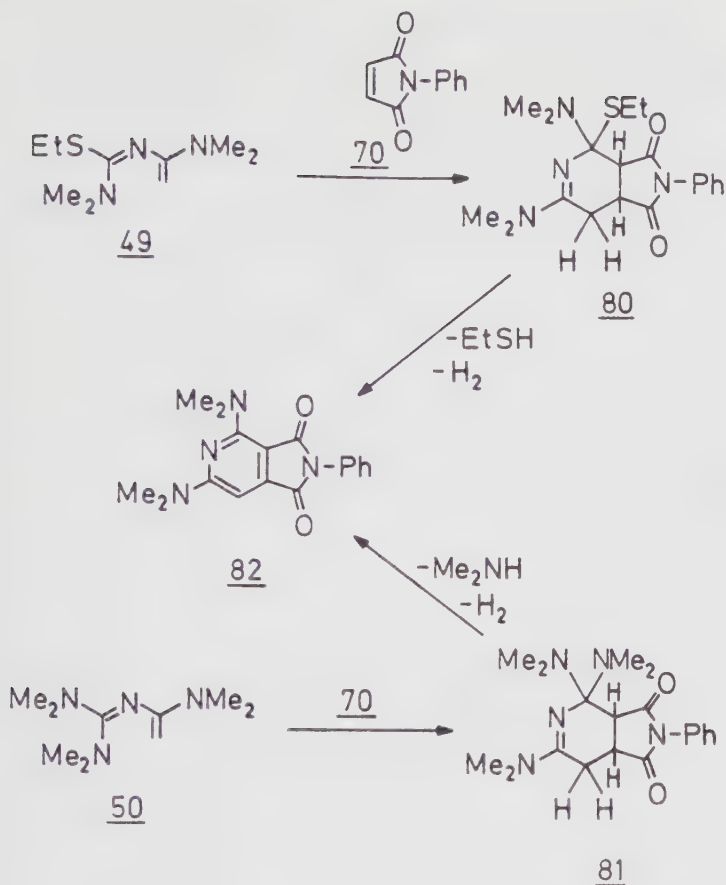
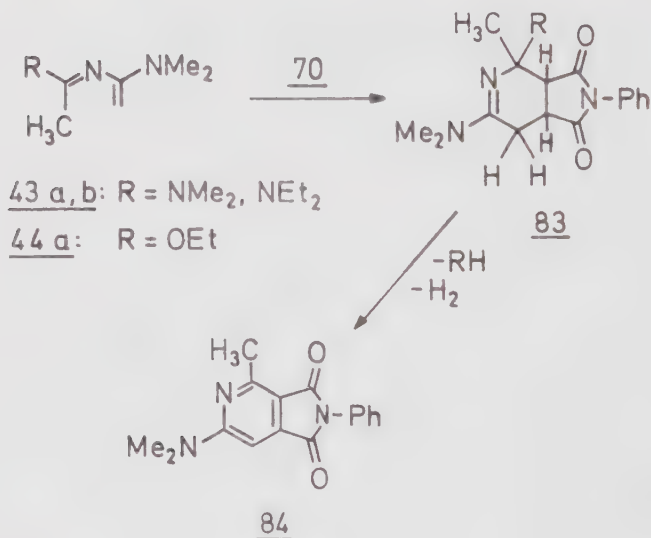


Tabelle 14 Spektroskopische Daten von **82**

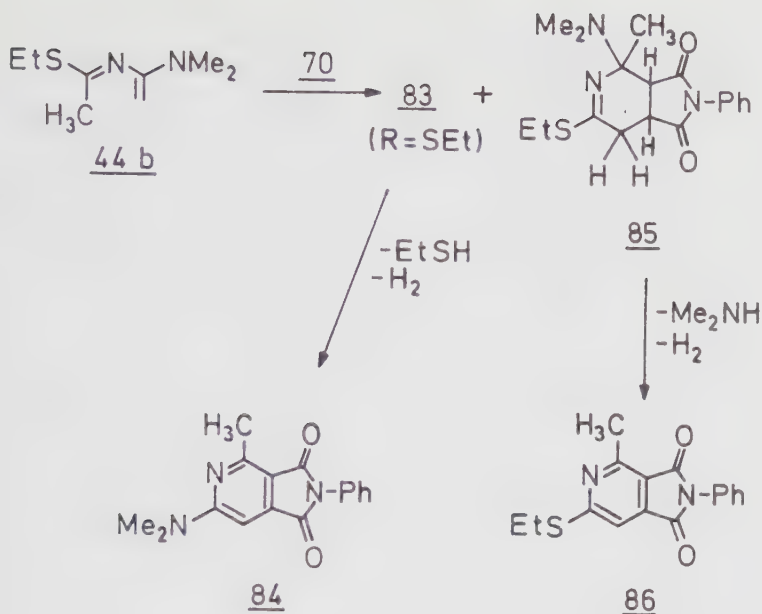
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm(lg ϵ))
3,15 (s; 6H; NCH_3)	1740	424 (3,93)
3,26 (s; 6H; NCH_3)	1700	297 (4,36)
6,42 (s; 1H; H-5)	1620	248 (4,34)
7,35 (s; 5H; Phenyl-H)		

3.1.2.3. Umsetzung der 2-Azabutadiene 43 und 44

Die 2-Azabutadiene 43 und 44a reagieren mit N-Phenylmaleinimid (70) offenbar nach dem gleichen Muster über das Primäraddukt 83, da in jedem der drei Fälle nur ein definiertes Produkt 84 isoliert wird. Die beste Ausbeute an 84 wird durch die Umsetzung des 3-Dimethylamino-1-ethoxy-1-methyl-2-azabutadiens (44a) mit 70 erzielt (55%).



Im Gegensatz dazu liefert die Cycloaddition des ethylthiosubstituierten Diens 44b an N-Phenylmaleinimid (70) zwei Produkte. Da 44b in zwei tautomeren Formen auftreten kann (siehe Kapitel 2.1.1.2.) ist die Bildung von zwei Primäraddukten möglich. Aus diesen Addukten 83 und 85 entstehen durch Eliminierung von Ethylmercaptan bzw. Dimethylamin und von Wasserstoff die Imide 84 und 86.



Das 2-Azabutadien **44b** reagiert nahezu quantitativ mit **70**, wobei sich bevorzugt das 6-Ethylthio-2-methyl-pyridin-3,4-dicarbonsäure-N-phenylimid (**86**) bildet (56%). **84** wird in 35% Ausbeute isoliert. Diese gute Gesamtausbeute beruht auf der Stabilität des Diens **44b**; es ist nicht so oxidationsempfindlich wie die anderen 2-Azabutadiene und es entstehen daher nicht so viele Nebenprodukte. Das 6-Dimethylamino-2-methyl-pyridin-3,4-dicarbonsäure-N-phenylimid (**84**) fällt in Form von gelben Nadeln an; es fluoresziert gelbgrün wie das Pyridinimid **82**. Dagegen ist das 6-Ethylthiopyridinimid **86** farblos und zeigt keine Fluoreszenz (spektroskopische Daten von **84** und **86** siehe Tabelle 15).

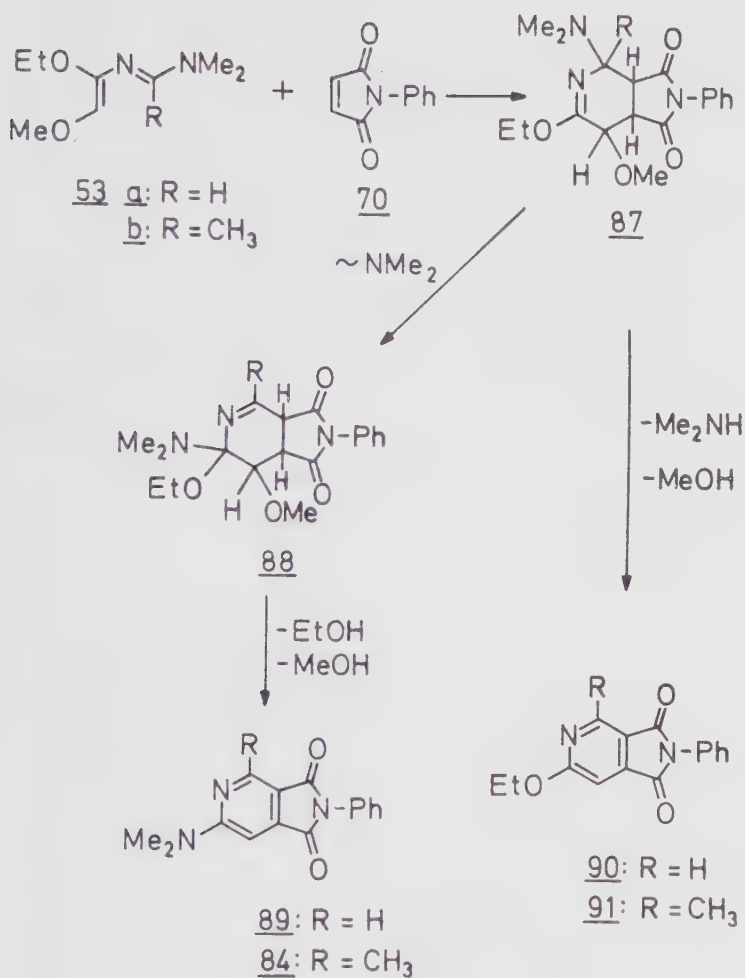
Tabelle 15 Spektroskopischen Daten von 84 und 86

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm(lg ϵ))
<u>84</u>	2,63 (s; 3H; CH_3) 3,16 (s; 6H; NCH_3) 6,70 (s; 1H; H-5) 7,31 (s; 5H; Phenyl-H)	1760 1705 1623	393 (3,79) 298 (4,15)
<u>86</u>	1,38 (t; J=7,5Hz; 3H; SCH_2CH_3) 2,83 (s; 3H; CH_3) 3,23 (q; J=7,5Hz; 2H; SCH_2CH_3) 7,33 (s; 1H; H-5) 7,39 (s; 5H; Phenyl-H)	1770 1710 1615 1120 1090	364 (3,94) 289 (4,22) 242 (4,08)s

Das Signal des Protons H-5 ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 2,6-Bis-dimethylamino-pyridinimids 82 bei 6,42 ppm zu sehen. Diese Verschiebung zu höherem Feld, verglichen mit dem entsprechenden Protonensignal von 84, steht im Einklang mit der grösseren Abschirmung des Protons durch eine zweite Dimethylaminogruppe. Die Ethylthiogruppe in 86 bewirkt dagegen eine Verschiebung der Signale zu tieferem Feld; besonders deutlich ist dieser Effekt am Signal von H-5 zu beobachten.

3.1.2.4. Reaktionen der 2-Azabutadiene 53 mit N-Phenylmaleinimid (70)

Nach dem Schema der Cycloaddition zum Primäraddukt 87 und anschließender Eliminierung von Methanol und Dimethylamin sollten die Pyridinimide 90 und 91 aus der Umsetzung der 2-Azabutadiene 53 mit 70 hervorgehen. Die erwarteten Pyridinimide 90 und 91 entstehen jedoch nur in geringer Ausbeute (3-5%). Als Hauptprodukt werden überraschenderweise die 6-Dimethylamino-pyridinimide 89 und 84 isoliert (70 und 35%).



Eine Erklärung für das Entstehen von 89 und 84 ist die 1,3-Ver-schiebung der Dimethylaminogruppe im Primäraddukt 87 und die Bil-dung des neuen Adduktes 88. Aus diesem kann die Eliminierung von Methanol und Ethanol zu 84 bzw. 89 erfolgen.

Für das Auftreten von zwei Produkten bei der Cycloaddition der Butadiene 22b und 44b (siehe Kapitel 3.1.1.2. und 3.1.2.3.) wurde

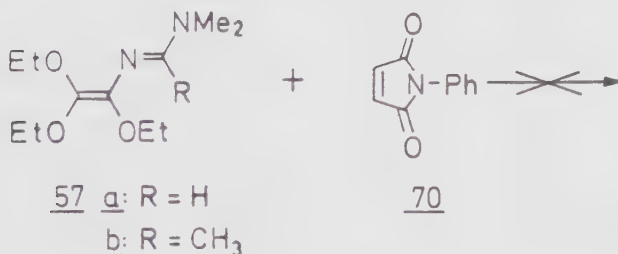
das Vorliegen der Butadiene in zwei tautomeren Formen und die direkte Reaktion zu zwei verschiedenen Primäraddukten als Erklärung herangezogen. Es kann aber auch eine Umlagerung der Addukte nach der oben beschriebenen Weise nicht ausgeschlossen werden. Die 6-Ethoxy-pyridinimide 90 und 91 sind dunkelgelbe Nadeln, die nur geringe gelbgrüne Fluoreszenz zeigen. Im Fall der Pyridinimide 89 und 90 verlief die chromatographische Trennung schlecht; 90 konnte nicht in Reinsubstanz erhalten werden. Wegen der geringen Ausbeute konnte 90 nur mit Hilfe des ^1H -NMR-Spektrums identifiziert werden. Das 6-Dimethylamino-pyridinimid 89 entsteht dagegen in guter Ausbeute. Es kristallisiert in Form leuchtend gelber Nadeln und fluoresziert intensiv gelbgrün. Die spektroskopischen Daten von 89-91 sind in Tabelle 16 angegeben.

Tabelle 16 Spektroskopische Daten von 89-91

Verb.	^1H -NMR (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm(lg ϵ))
<u>89</u>	3,24 (s; 6H; NCH_3) 6,93 (s; 1H; H-5) 7,40 (s; 5H; Phenyl-H) 8,66 (s; 1H; H-2)	1770 1710 1635	393 (3,79) 302 (4,17)
<u>90</u>	1,16 (t; J=7Hz; 3H; OCH_2CH_3) 3,43 (q; J=7Hz; 2H; OCH_2CH_3) 6,76 (s; 1H; H-5) 7,18 (s; 1H; H-2) 7,31 (s; 5H; Phenyl-H)		
<u>91</u>	1,40 (t; J=7Hz; 3H; OCH_2CH_3) 2,76 (s; 3H; CH_3) 4,45 (q; J=7Hz; 2H; OCH_2CH_3) 6,93 (s; 1H; H-5) 7,36 (s; 5H; Phenyl-H)	1758 1720 1635	379 (3,77) 255 (4,22) 230 (4,34)

3.1.2.5. Versuche zu Cycloadditionen der 2-Azabutadiene 57

Die Reaktionen von N-Phenylmaleinimid (70) mit den 2-Azabutadienen 57a und 57b verliefen erfolglos. Es konnte kein Cycloaddukt isoliert werden; auch bei Erhitzen der Komponenten z.B. in Toluol erfolgte keine Umsetzung. Dies ist auf die sterische Hinderung der Substituenten im 2-Azabutadiensystem zurückzuführen. Der Grund für die Reaktionsträgheit der Diene 57 gegenüber Cycloadditionen ist offenbar deren doppelte Substitution in 4-Position, denn das 1,1,3,4-tetrasubstituierte 2-Azabutadien 53b reagiert mit Dienophilen.



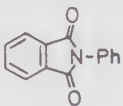
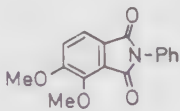
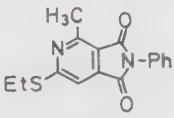
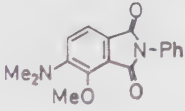
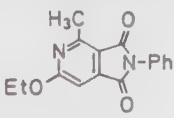
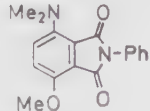
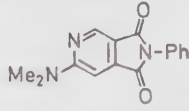
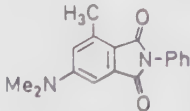
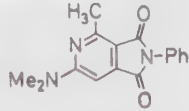
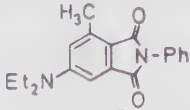
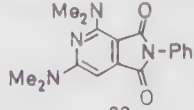
3.1.3. Diskussion der Elektronenspektren der N-Phenylphthalimide und Pyridin-3,4-dicarbonsäure-N-phenylimide

N-Phenylphthalimid (92)⁸⁸⁾ besitzt im Elektronenspektrum ein längstwelliges Absorptionsmaximum bei 294 nm. Der mit Hilfe von PPP-Rechnungen⁸⁹⁾ ermittelte Wert für die längstwellige Absorption von 92 beträgt 320 nm, während für das unsubstituierte Phthalimid ein Wert von 292 nm berechnet wurde. Die bessere Übereinstimmung des für das Phthalimid berechneten Wertes mit dem experimentellen Wert von N-Phenylphthalimid (92) kann dadurch erklärt werden, dass der Phenylrest höchstwahrscheinlich aus der Molekülebene herausgedreht ist und kaum Wechselwirkungen mit dem restlichen Molekül eingeht. Somit ist der N-Phenylrest für die Berechnungen vernachlässigbar.

Zu den Elektronenspektren der N-Phenylphthalimide 75 und 77, sowie der zum Vergleich benutzten Imide 71-73^{16,85)} wurden PPP-Rechnungen⁸⁹⁾ durchgeführt. Ebenso wurden die Spektren der Pyridinimide 82,84,86,89 und 91 berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengestellt; es sind sowohl die gemessenen als auch die berechneten Werte der jeweiligen längstwelligen Absorptionsmaxima angegeben. Aus dem oben erwähnten Grund wurden die Berechnungen für N-unsubstituierte Phthalimide durchgeführt. Auch die Methylgruppen wurden bei den Rechnungen nicht berücksichtigt.

Der beobachtete Trend wird durch die Berechnungen befriedigend wiedergegeben. Eine Ausnahme ist 72, dessen Absorptionsmaximum um 56 nm zu langwellig berechnet ist. Dies kann dadurch verstanden werden, dass die Dimethylaminogruppe in peri-Stellung infolge sterischer Hinderung aus der Molekülebene herausgedreht ist und somit wegen der verringerten Wechselwirkung der Donoreffekt nicht voll zum Tragen kommt.

Tabelle 17 Gemessene Werte der längstwelligen Absorptionsmaxima
(berechnete Werte in Klammern) in (nm)

 <u>92</u> 294 (292)	
 <u>73</u> 333 (340)	 <u>86</u> 364 (330)
 <u>71</u> 389 (383)	 <u>91</u> 379 (307)
 <u>72</u> 389 (445)	 <u>89</u> 393 (357)
 <u>75</u> 395 (368)	 <u>84</u> 393 (357)
 <u>77</u> 402 (368)	 <u>82</u> 424 (412)

In den Abbildungen 1 und 2 sind die rechnerisch ermittelten längstwelligen Banden als Linien in die gemessenen Spektren eingetragen.

Abbildung 1

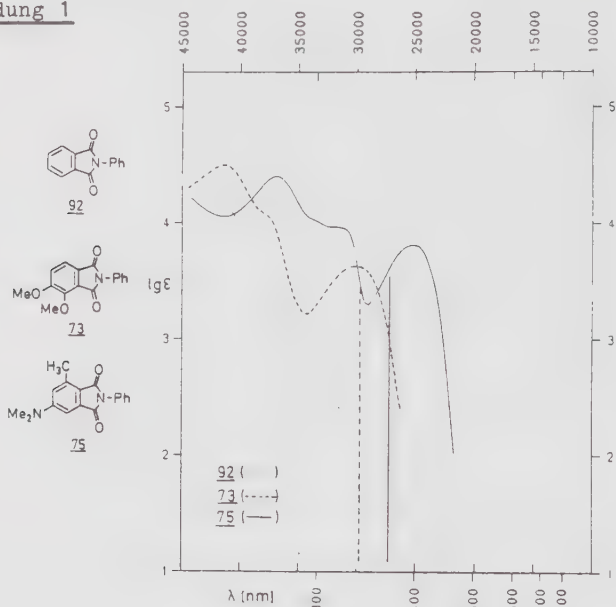
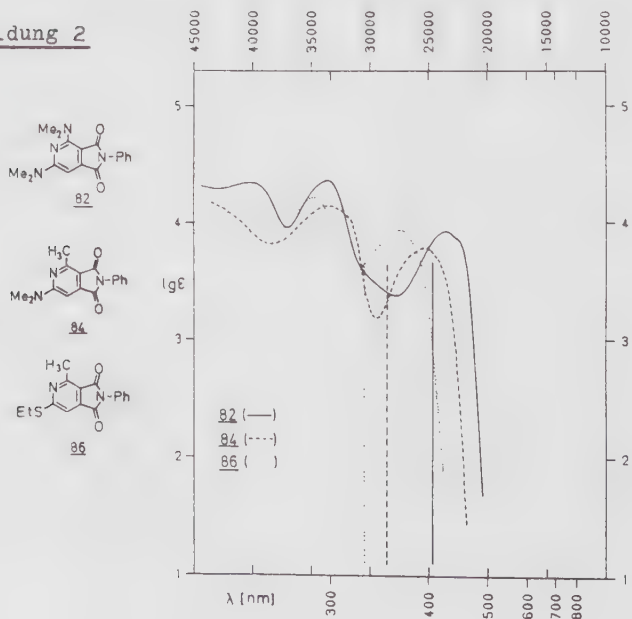
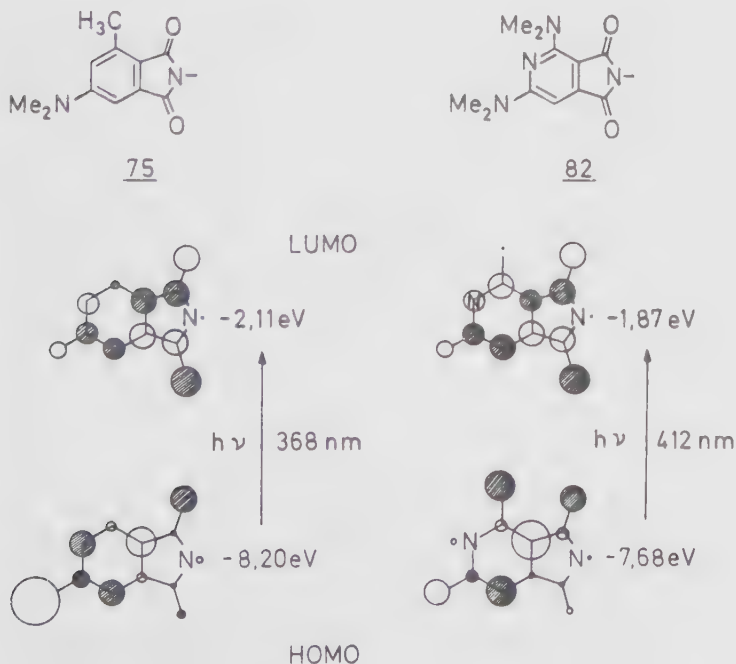


Abbildung 2



Im Gegensatz zum farblosen N-Phenylphthalimid (92) sind die in Tabelle 17 aufgeführten Phthalimide und Pyridinimide, mit Ausnahme des Ethylthio-pyridinimids 86, gelbe Verbindungen, die gelbgrün fluoreszieren. Der Einfluss der Donorsubstituenten im Phthalimidsystem ist die Ursache der starken bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums der Imide gegenüber 92 ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 40 \text{ nm}$ bei 85, 130 nm bei 82). Je nach Anzahl und Donorstärke der Substituenten wird das HOMO des Moleküls verschieden stark angehoben und somit das dem HOMO-LUMO-Übergang entsprechende längstwellige Maximum bathochrom verschoben. Die Betrachtung von HOMO und LUMO der Imide 75 und 82 (Abbildung 3) zeigt, dass sich die Ladungsdichte im HOMO des donorsubstituierten Aromaten beim Übergang in das LUMO in Richtung des Imid-teils bzw. Akzeptors des Moleküls verschiebt.

Abbildung 3



3.1.3.1. Fluoreszenzspektren der Phthalimide und Pyridinimide

Die Fluoreszenzspektren der N-Phenylphthalimide 71,72,75 und 77 (siehe Tabelle 18) zeigen kürzestwellige Emissionsbanden, die gegenüber den längstwelligen Absorptionsbanden der jeweiligen Verbindung um 82-111 nm bathochrom verschoben sind. Im Fall des 3,4-Dimethoxy-N-phenyl-phthalimids (73) beträgt die Differenz 155 nm. Dieser Stokes-Shift ist bei den Pyridinimiden 82,84 und 86 kleiner ($\Delta \lambda_{\max} = 66-78$ nm).

Die Emission erfolgt längerwellig als die Absorption, da ein Teil der eingestrahlichten Energie z.B. durch strahlungslose Desaktivierung verbraucht wird.

Der Stokes-Shift der in Tabelle 18 aufgeführten Phthalimide und Pyridinimide liegt in der selben Größenordnung wie bei den von H.Langhals und K.Fritzsche⁸⁴⁾ hergestellten N-Methylphthalimiden 68 (siehe Kapitel 3.1.1.1.).

Tabelle 18 Spektroskopische Daten der Phthalimide und Pyridinimide (Solvens : Methylenchlorid)

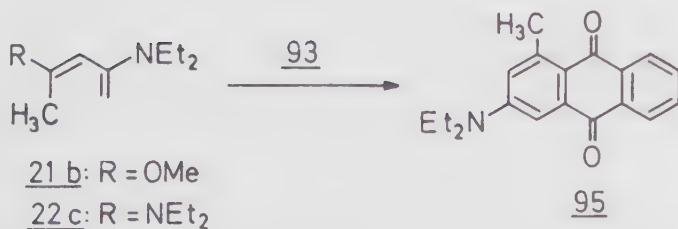
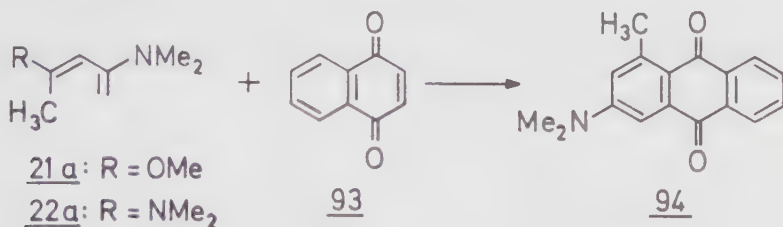
Verb.	Fluoreszenz $\lambda_{\max}$	Absorption $\lambda_{\max}$	$\lambda_{\max}$ (nm)
<u>73</u>	488	333	155
<u>71</u>	500	389	111
<u>72</u>	500	389	111
<u>75</u>	481	395	86
<u>77</u>	484	402	82
<u>89</u>	471	393	78
<u>84</u>	470	393	77
<u>82</u>	490	424	66

3.2. Cycloadditionen mit 1,4-Naphthochinon (93)

3.2.1. Reaktionen der 1,3-Pentadiene 21 und 22 mit 93

Die Cycloaddition von 1,3-Butadienen an 1,4-Naphthochinon (93) wird zum Zweck der Anthrachinonsynthese vielfach angewendet⁹⁰⁾. P.Brassard et al.⁹¹⁻⁹³⁾ setzten substituierte Naphthochinone mit Trimethylsilyloxy-butadienen um und erhielten auf diese Weise Anthrachinone mit einem sonst nur schwer zugänglichen Substitutionsmuster.

Nach dem Schema der Cycloaddition der 1,3-Pentadiene 21 und 22 an N-Phenylmaleinimid (70) (siehe Kapitel 3.1.1.2.) verläuft auch die Umsetzung von 21 und 22 mit 1,4-Naphthochinon (93). Es entstehen die Anthrachinone 94 und 95. Im Fall der Diene 21c und 21d wird aber ausser den jeweiligen Hauptprodukten 94 bzw. 95 das 3-Ethoxy-1-methyl-anthrachinon (96) isoliert, allerdings in geringen Ausbeuten (<10%; hellgelbe Nadeln). 94 bildet orangerote Nadeln; 95 kristallisiert in Form ziegelroter Nadelchen (spektroskopische Daten von 94-96 siehe Tabelle 19).



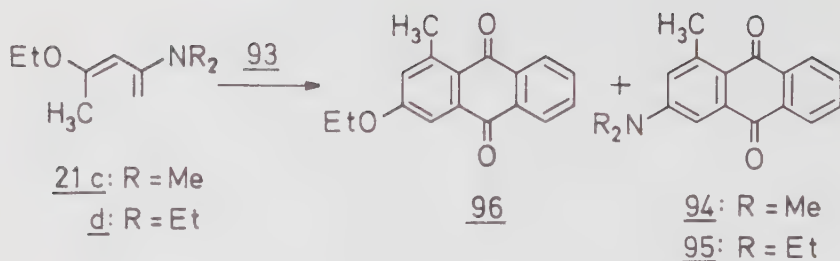


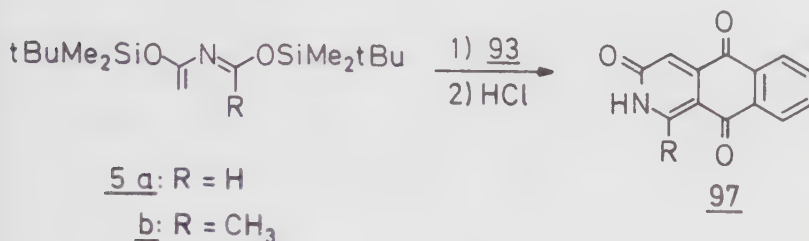
Tabelle 19 Spektroskopische Daten von 94-96

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm (lg ϵ))
<u>94</u>	2,80 (s; 3H; CH_3) 3,11 (s; 6H; NCH_3) 6,63 (d; $J=3\text{Hz}$; 1H; H-2) 7,43 (d; $J=3\text{Hz}$; 1H; H-4) 7,65 (m_c ; 2H; arom.H) 8,16 (m_c ; 2H; arom.H)	1665 1640 1590	465 (3,76) 310 (4,40) 244 (4,48)
<u>95</u>	1,16 (t; $J=7\text{Hz}$; 6H; NCH_2CH_3) 2,70 (s; 3H; CH_3) 3,40 (q; $J=7\text{Hz}$; 4H; NCH_2CH_3) 6,52 (d; $J=3\text{Hz}$; 1H; H-2) 7,31 (d; $J=3\text{Hz}$; 1H; H-4) 7,63 (m_c ; 2H; arom.H) 8,13 (m_c ; 2H; arom.H)	1665 1638 1592	474 (3,80) 349 (3,95) 339 (3,96) 314 (4,36) 245 (4,44)
<u>96</u>	1,46 (t; $J=7\text{Hz}$; 3H; OCH_2CH_3) 2,78 (s; 3H; CH_3) 4,20 (q; $J=7\text{Hz}$; 2H; OCH_2CH_3) 7,00 (d; $J=2,5\text{Hz}$; 1H; H-2) 7,73 (m_c ; 3H; H-4+arom.H) 8,25 (m_c ; 2H; arom.H)	1665 1655 1595	368 (3,52) 331 (3,57) 275 (4,57) 245 (4,22) 239 (4,25)

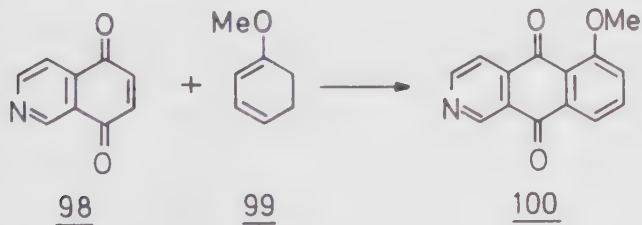
3.2.2. Umsetzungen der 2-Azabutadiene 43 und 44 mit 93

3.2.2.1. Literaturübersicht

Für die Cycloaddition von 2-Azabutadienen an 1,4-Naphthochinon (93) gibt es nicht viele Beispiele. L.Ghosez ²¹⁾ setzte die 1,3-Bis-trialkylsilyloxy-2-azabutadiene 5 mit 93 um und erhielt nach Hydrolyse die Chinonderivate 97.



In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung berichteten K.T.Potts et al.⁹⁴⁾ über die Synthese des 5-Methoxy-2-aza-anthra-chinons (100) aus Isochinolin-5,8-dion (98) und 1-Methoxy-cyclo-hexa-1,3-dien (99). Die Bildung von 100 erfolgte nach Oxidation und thermischer Eliminierung von Ethylen aus dem bicyclischen Pri-märaddukt.



3.2.2.2. Synthese der 2-Aza-anthrachinone 101 und 102

Die 2-Azabutadiene 43a und 44a reagieren mit Naphthochinon (93) jeweils zum 3-Dimethylamino-1-methyl-2-aza-anthrachinon (101), wobei 44a die bessere Ausbeute an 101 liefert (48%).

Aus der Umsetzung des Ethylthio-2-aza-butadiens 44b mit 93 gehen, wie bei der Cycloaddition an N-Phenylmaleinimid (70) (siehe Kapitel 3.1.2.3.), zwei Produkte hervor. Das 3-Ethylthio-1-methyl-2-aza-anthrachinon (102) bildet maisgelbe Nadeln (Ausbeute 53%). Es lässt sich chromatographisch gut von 101, das in Form oranger Nadeln kristallisiert (Ausbeute 44%), abtrennen. Die spektroskopischen Daten von 101 und 102 sind in Tabelle 20 wiedergegeben.

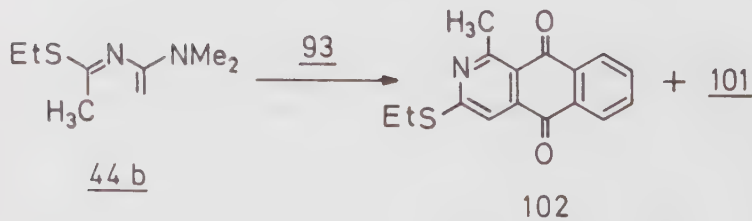
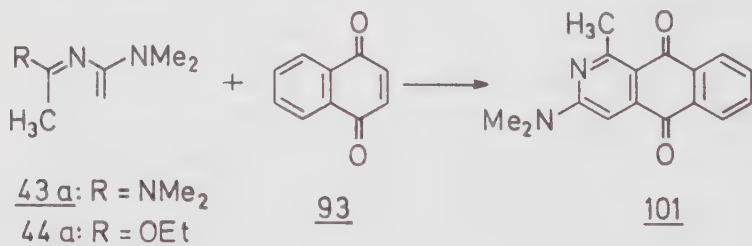


Tabelle 20 Spektroskopische Daten von 101 und 102

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm(lg ϵ))
<u>101</u>	2,93 (s; 3H; CH_3) 3,26 (s; 6H; NCH_3) 7,14 (s; 1H; H-4) 7,70 (m_c ; 2H; arom.H) 8,21 (m_c ; 2H; arom.H)	1675 1645 1585	459 (3,78) 337 (4,03) 296 (4,06) 260 (4,27)s 247 (4,41)
<u>102</u>	1,43 (t; J=7,5Hz; 3H; SCH_2CH_3) 3,04 (s; 3H; CH_3) 3,28 (q; J=7,5Hz; 2H; SCH_2CH_3) 7,79 (m_c ; 3H; H-4+arom.H) 8,24 (m_c ; 2H; arom.H)	1685 1670 1595 1565	409 (3,91) 297 (4,21) 250 (4,40)

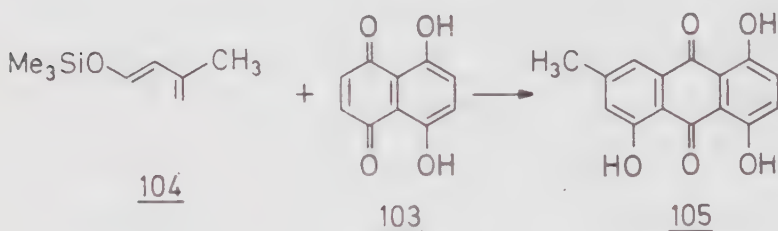
Durch die Ethylthiogruppe werden wie bei den Imiden 84 und 86 (Kapitel 3.1.2.3.) die Protonensignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 102 zu tieferem Feld verschoben, verglichen mit den analogen Protonensignalen von 101. Die Elektronenspektren werden in Kapitel 3.6. diskutiert.

Die Cycloadditionen des 1,3-Eis-dimethylamino-1-ethylthio-2-azabutadiens (49), sowie des 1,1,3-Tris-dimethylamino-2-azabutadiens (50) an Naphthochinon (93) verliefen erfolglos. Es konnte in keinem der beiden Fälle ein definiertes Cycloadditionsprodukt isoliert werden.

3.3. Cycloadditionen an Naphthazarin (103)⁹⁵⁾

3.3.1. Allgemeines

In den letzten Jahren wurde Naphthazarin (5,8-Dihydroxy-naphtho-
chinon) (103) zunehmend als Dienophil zur Synthese von substituierten 1,4-Dihydroxyanthrachinonen eingesetzt. K.Krohn⁹⁶⁾ stellte
z.B. den Naturstoff Helminthosporin (105) durch Cycloaddition von
3-Methyl-1-trimethylsilyloxy-1,3-butadien (104) an 103 her.

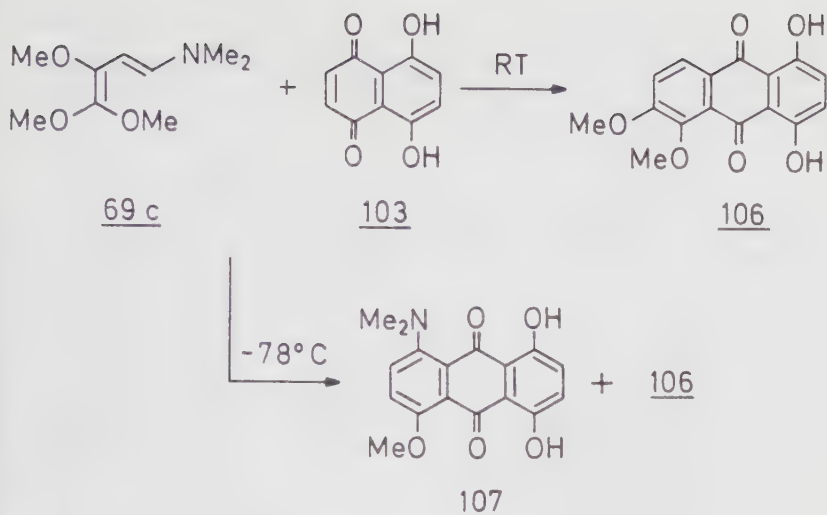


Als Diene wurden auch 1-Methoxy-1,3-cyclohexadien⁹⁷⁾ und 3-Hydroxy-2-pyron⁹⁸⁾ zur 1,4-Dihydroxy-anthrachinonsynthese verwendet.

D.W.Cameron et al.^{99,100)} erhielten durch die Reaktion von 1,1,4-Tri-
methoxy-1,3-butadien mit substituierten Naphthazarinen ebenfalls
natürlich vorkommende Derivate des 1,4-Dihydroxy-anthrachinons.

3.3.2. Umsetzung des 4-Dimethylamino-1,1,2-trimethoxy-1,3-buta- diens (69c) mit 103

Aus der Reaktion des Butadiens 69c⁸⁵⁾ mit Naphthazarin (103) bei
Raumtemperatur geht nur ein Cycloadditionsprodukt hervor. Nach
chromatographischer Aufarbeitung wird der Chinalizarindimethyl-
ether (7,8-Dihydroxy-1,2-dimethoxy-anthrachinon) (106) isoliert
(orangerote Nadeln, Ausbeute 65%). Beim Einsatz der doppelten Menge
an 69c steigt die Ausbeute von 106 auf 95%.



Wird die Reaktion bei -78°C durchgeführt, so bildet sich neben 106 (42%) das 5,8-Dihydroxy-1-dimethylamino-4-methoxy-anthrachinon (107) in 38% Ausbeute. Die Verwendung des vierfachen Überschusses an 69c bewirkt eine Steigerung der Ausbeute an 107 auf 60%, während 106 nur noch in 6% Ausbeute gewonnen wird. 107 bildet dunkelrote Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. In Tabelle 21 sind die spektroskopischen Daten von 106 und 107 angegeben.

Der Chinalizarindimethylether (106) wurde bereits von C.Liebermann und W.Wense¹⁰¹⁾ durch Erhitzen von Hydrochinon und 3,4-Dimethoxyphthalsäure in konzentrierter Schwefelsäure hergestellt.

Im ^1H -NMR-Spektrum von 106 und 107 erscheinen die aromatischen Protonen H-6 und H-7 als ein Singulett, trotz der unsymmetrischen Substitution der Moleküle. An der Verschiebung der Signale von H-2 und H-3 bei 107 (bzw. H-3 und H-4 bei 106) ist dagegen der Einfluss der Substituenten deutlich zu sehen. Auch die Signale der

Hydroxylprotonen von 107 werden durch Donorsubstituenten verschoben, und zwar zu tieferem Feld, verglichen mit den entsprechenden Signalen von 106.

Tabelle 21 Spektroskopische Daten von 106 und 107

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm (lg ϵ))
<u>106</u>	3,93 (s; 3H; OCH_3) 3,96 (s; 3H; OCH_3) 7,15 (s; 2H; H-6+H-7) 7,17 (d; J=9Hz; 1H; H-3) 8,07 (d; J=9Hz; 1H; H-4) 12,75 (s; 1H; OH) 12,92 (s; 1H; OH)	3445 2920 1620 1568	482 (3,99) 470 (4,01) 275 (4,30) 231 (3,57)
<u>107</u>	3,08 (s; 6H; NCH_3) 3,82 (s; 3H; OCH_3) 7,06 (d; J=9Hz; 1H; H-2) 7,16 (s; 2H; H-6+H-7) 7,99 (d; J=9Hz; 1H; H-3) 13,05 (s; 1H; OH) 13,13 (s; 1H; OH)	3430 2930 1615 1565	501 (4,09) 318 (4,12) 240 (4,42)

3.3.3. Reaktionen der 1,3-Pentadiene 21 und 22 mit 103

Durch die Umsetzung der Diene 21 und 22c mit Naphthazarin (103) entstehen die 5,8-Dihydroxy-anthrachinone 108 und 109 (Ausbeute 33 und 35%). Beide Chinone kristallisieren in Form dunkelroter Nadeln, die einen grünen Oberflächenglanz besitzen (spektroskopische Daten von 108 und 109 siehe Tabelle 22).

Wegen der geringen Löslichkeit von 108 in Methylenchlorid konnte nur ein qualitatives Elektronenspektrum aufgenommen werden.

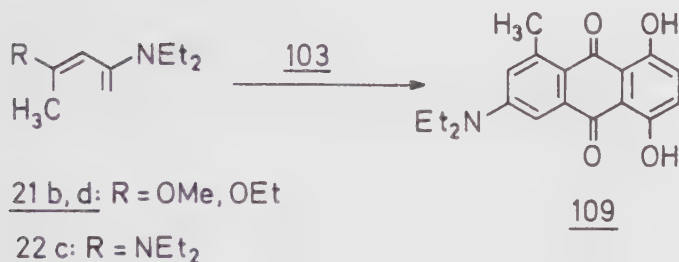
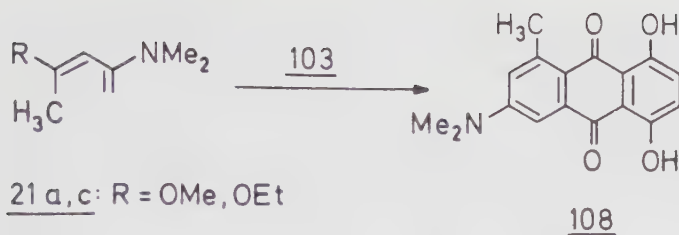


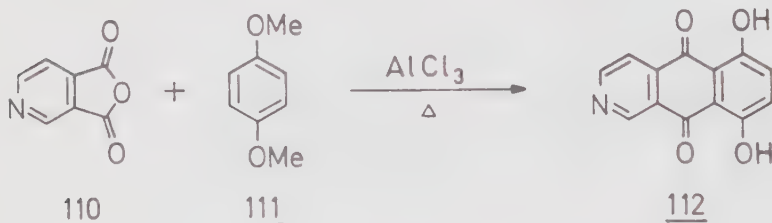
Tabelle 22 Spektroskopische Daten von 108 und 109

Verb.	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} (nm (lg ε))
<u>108</u>	2,84 (s; 3H; <u>CH₃</u>) 3,01 (s; 6H; <u>NCH₃</u>) 7,01 (d; J=3Hz; 1H; H-2) 7,23 (s; 2H; H-6+H-7) 7,55 (d; J=3Hz; 1H; H-4) 13,43 (s; 1H; <u>OH</u>) 14,56 (s; 1H; <u>OH</u>)	3430 2915 1585	509 339 s 312 274 235 s (qualit.)
<u>109</u>	1,24 (t; J=7Hz; 6H; <u>NCH₂CH₃</u>) 2,75 (s; 3H; <u>CH₃</u>) 3,46 (q; J=7Hz; 4H; <u>NCH₂CH₃</u>) 6,57 (d; J=3Hz; 1H; H-2) 7,13 (s; 2H; H-6+H-7) 7,40 (d; J=3Hz; 1H; H-4) 12,73 (s; 1H; <u>OH</u>) 13,57 (s; 1H; <u>OH</u>)	3430 2970 1575	518 (4,03) 344 (3,94)s 313 (4,29) 275 (4,14)

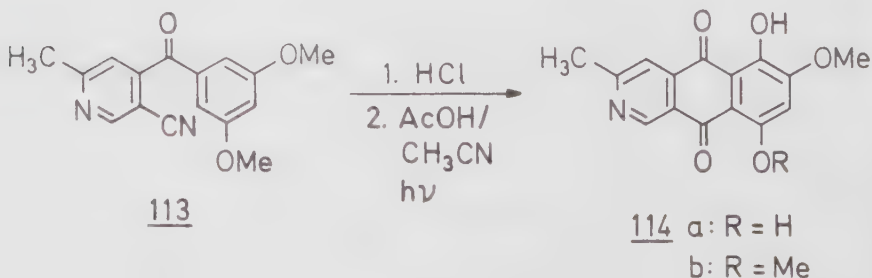
3.3.4. Cycloadditionen der 2-Azabutadiene 44 an Naphthazarin (103)

3.3.4.1. Literaturübersicht

S.Niementowski et al.¹⁰²⁾ synthetisierten das 2-Aza-5,8-dihydroxy-anthrachinon (112) ausgehend von Cinchomeronsäureanhydrid (110) und Hydrochinondimethylether (111) in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

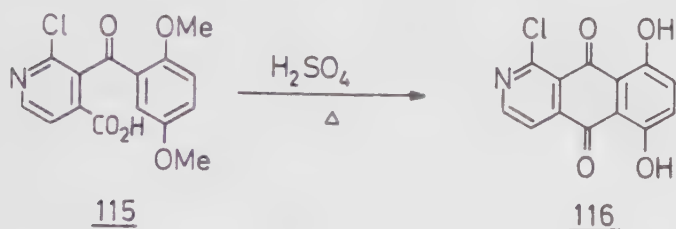


Bostrycoidin (114a) ist das erste in der Natur vorkommende 2-Aza-anthrachinon. G.P.Arsenault¹⁰³⁾ gelang die Strukturaufklärung dieses Antibiotikums. Die Totalsynthese von 114a und dem 8-O-Methyl-bostrycoidin (114b), einem ebenfalls natürlichen 2-Aza-anthrachinon, führten D.W.Cameron et al. durch¹⁰⁴⁾. Sie stellten das γ -acylierte Pyridin 113 her und erhielten nach intramolekularem Ringschluss die gewünschten Produkte 114.



In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung wurde die Synthese des 1-Chlor-5,8-dihydroxy-2-aza-anthrachinons (116) beschrieben¹⁰⁵⁾. Sie erfolgt in ähnlicher Weise wie die von 114 durch intramolekulare Cyclisierung des Isonicotinsäurederivats 115. 116 wurde als Zwischenprodukt für die Synthese von 2-Aza-anthrachinonen mit Antitumor-Wirkung hergestellt.

Über die Cycloaddition von 2-Azabutadienen an Naphthazarin (103) ist bisher nichts bekannt.



3.3.4.2. Synthese der 2-Aza-5,8-dihydroxyanthrachinone 117 und 118

Nach dem Muster der Cycloaddition an Naphthochinon (siehe Kapitel 3.2.2.2.) entsteht durch die Reaktion des Diens 44a mit Naphthazarin (103) nur das 2-Aza-3-dimethylamino-5,8-dihydroxy-1-methylanthrachinon (117) (tomatenrote Nadeln mit goldgrünem Oberflächen-glanz, Ausbeute 35%). Die Umsetzung des Diens 44b mit 103 liefert neben 117 (Ausbeute 24%) das ethylthiosubstituierte 2-Aza-anthra-chinon 118 als Hauptprodukt in 38% Ausbeute.

118 bildet ebenfalls glänzende rote Nadeln; die chromatographische Trennung von 117 und 118 verläuft nicht so gut wie z.B. die der 2-Aza-anthrachinone 101 und 102. Erst nach wiederholter Chromato-graphie der einzelnen Fraktionen konnten die Produkte in reiner Form erhalten werden. Die spektroskopischen Daten von 117 und 118 sind in Tabelle 23 aufgeführt.

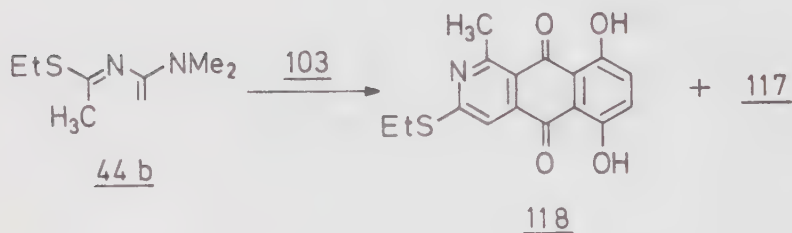
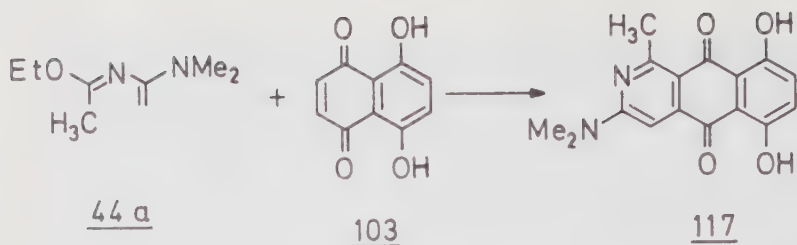


Tabelle 23 Spektroskopische Daten von 117 und 118

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (ppm)	IR (KBr) (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) $\text{max}(\text{nm}(\lg))$
<u>117</u>	2,86 (s; 3H; CH_3) 3,25 (s; 6H; NCH_3) 7,10 (s; 1H; H-4) 7,20 (s; 2H; H-6+H-7) 12,50 (s; 1H; OH) 13,50 (s; 1H; OH)	3430 1615 1570	526 (4,13)s 503 (4,16) 351 (3,94) 312 (4,03) 272 (4,22) 227 (4,47)
<u>118</u>	1,41 (t; $J=7,5\text{Hz}$; 3H; SCH_2CH_3) 2,98 (s; 3H; CH_3) 3,25 (q; $J=7,5\text{Hz}$; 2H; SCH_2CH_3) 7,20 (s; 2H; H-6+H-7) 7,70 (s; 1H; H-4) 12,43 (s; 1H; OH) 13,04 (s; 1H; OH)	3440 1615 1555	489 (4,11) 307 (4,06) 255 (4,12) 231 (4,44)

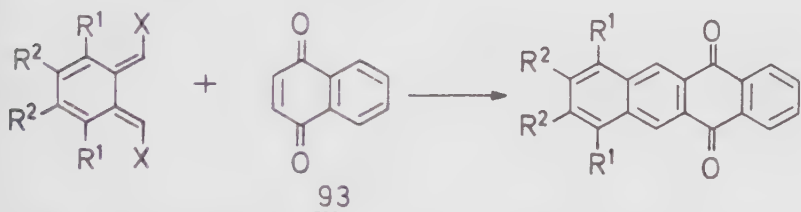
Versuche, Naphthazarin (103) mit 1,1,3-Tris-dimethylamino-2-azabuta-
dien (50) sowie 49 umzusetzen, blieben ohne Erfolg.

3.4. Cycloadditionen an 1,4-Anthrachinon (119)¹⁰⁶⁾

3.4.1. Allgemeines

5,12-Naphthacenchinon (121a) wurde durch Cycloaddition des o-Chinodimethans 120a an Naphthochinon (93) synthetisiert¹⁰⁷⁾.

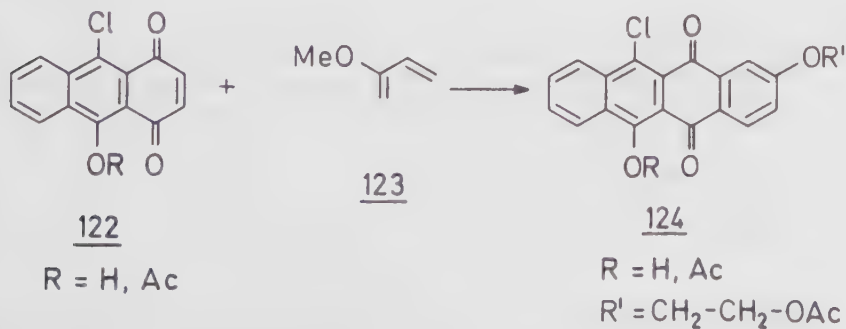
An der Stelle von 120a liess sich auch Isobenzofuran als Dien einsetzen¹⁰⁸⁾. Methoxysubstituierte 5,12-Naphthacenchinone 121b,c konnten durch die Umsetzung der o-Chinodimethane 120b,c mit 93 gewonnen werden¹⁰⁹⁻¹¹¹⁾.



120 a: X = Br, R¹, R² = H
 b: X = H, R¹ = H, R² = OMe
 c: X = H, R¹ = OMe, R² = H

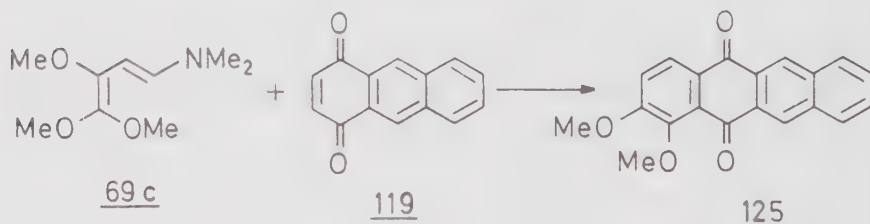
121 a: R¹, R² = H
 b: R¹ = H, R² = OMe
 c: R¹ = OMe, R² = H

Für Cycloadditionen mit 1,4-Anthrachinon (119) gibt es nicht viele Beispiele. J.C.Carretero et al.¹¹²⁾ setzten das 1,4-Anthrachinon-derivat 122 mit elektronenreichen Butadienen wie z.B. 123 um und isolierten unter anderem die 5,12-Naphthacenchinone 124. Über die Reaktion von 1,4-Anthrachinon (119) mit 2-Azabutadienen ist bisher nichts bekannt.



3.4.2. Reaktionen der Butadiene 69c, 21b,c und 22c mit 119

Aus der Umsetzung des Butadiens 69c mit 1,4-Anthrachinon (119) konnte nur das 1,2-Dimethoxy-5,12-naphthacenchinon (125) gewonnen werden (fahlgelbe Nadeln, Ausbeute 43%).



Durch die Reaktion der 1,3-Pentadiene 21b,c und 22c mit 119 entstehen die 3-Dialkylamino-1-methyl-5,12-naphthacenchinone 126 und 127 (Ausbeuten 62-71%). Das Dimethylamino-chinon 126 bildet orange Nadeln; 127 kristallisiert in Form zinnoberroter Nadeln. In Tabelle 24 sind die spektroskopischen Daten von 125-127 wiedergegeben.

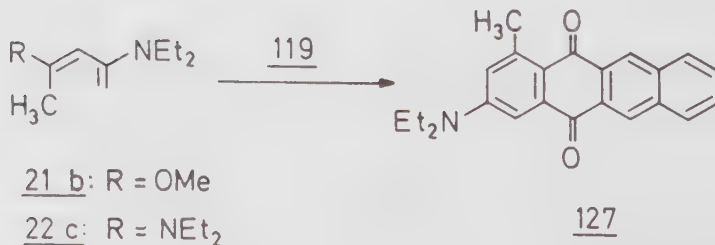
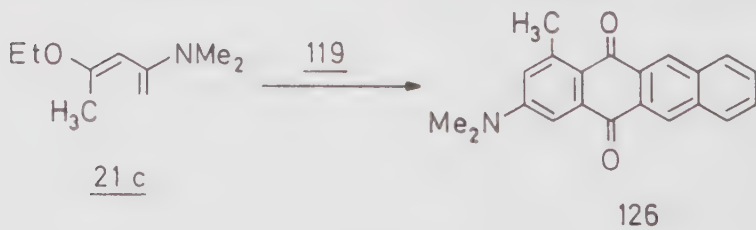


Tabelle 24 Spektroskopische Daten von 125-127

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm(lg ϵ))
<u>125</u>	3,97 (s; 3H; OCH_3) 4,00 (s; 3H; OCH_3) 7,23 (d; J=9Hz; 1H; H-3) 7,60 (m_c ; 2H; arom.H) 8,03 (m_c ; 2H; arom.H) 8,17 (d; J=9Hz; 1H; H-4) 8,70 (s; 2H; arom.H)	1675 1620 1570	387 (3,92) 296 (4,57) 287 (4,50)s 238 (4,60)
<u>126</u>	2,76 (s; 3H; CH_3) 3,03 (s; 6H; NCH_3) 6,56 (d; J=3Hz; 1H; H-2) 7,37 (d; J=3Hz; 1H; H-4) 7,54 (m_c ; 2H; arom.H) 7,91 (m_c ; 2H; arom.H) 8,60 (s; 2H; arom.H)	1665 1635 1615 1595 1585	449 (3,83) 364 (4,35) 315 (4,33) 291 (4,52) 283 (4,47)s 234 (4,63)
<u>127</u>	1,24 (t; J=7Hz; 6H; NCH_2CH_3) 2,83 (s; 3H; CH_3) 3,49 (q; J=7Hz; 4H; NCH_2CH_3) 6,65 (d; J=3Hz; 1H; H-2) 7,50 (m_c ; 3H; H-4+arom.H) 8,01 (m_c ; 2H; arom.H) 8,70 (s; 2H; arom.H)	1670 1585	461 (3,83) 367 (4,37) 315 (4,29) 292 (4,54) 284 (4,49)s 234 (4,62)

3.4.3. Umsetzung der 2-Azabutadiene 44 mit 1,4-Anthrachinon (119)

1,4-Anthrachinon (119) reagiert mit 44a zum 3-Dimethylamino-1-methyl-2-aza-5,12-naphthacenchinon (128) (orangegelbe Nadeln, Ausbeute 48%). Aus der Umsetzung von 44b mit 119 gehen zwei Produkte hervor, das Ethylthio-naphthacenchinon 129 (ockergelbe Nadeln, Ausbeute 44%) und 128 (28%). Die spektroskopischen Daten von 128 und 129 sind in Tabelle 25 angegeben.

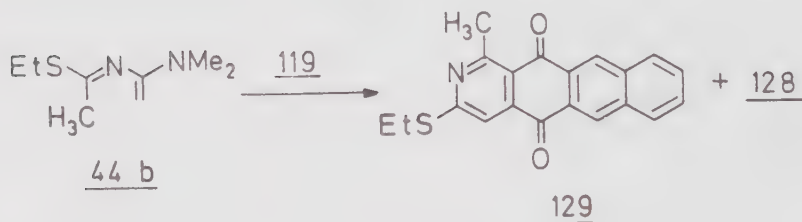
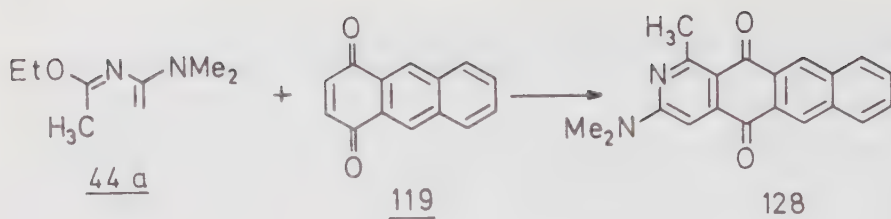


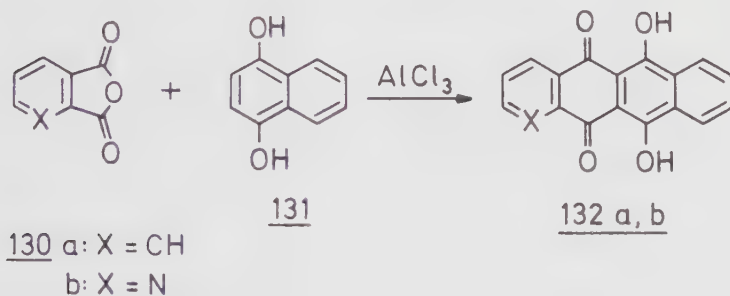
Tabelle 25 Spektroskopische Daten von 128 und 129

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm (lg ϵ))
<u>128</u>	2,95 (s; 3H; CH_3) 3,23 (s; 6H; NCH_3) 7,12 (s; 1H; H-4) 7,55 (m_c ; 2H; arom.H) 7,98 (m_c ; 2H; arom.H) 8,65 (m_c ; 2H; arom.H)	1682 1582	448 (3,90) 360 (4,34) 315 (4,22) 293 (4,52) 285 (4,46)s 236 (4,70)
<u>129</u>	1,43 (t; $J=7,5\text{Hz}$; 3H; SCH_2CH_3) 3,05 (s; 3H; CH_3) 3,26 (q; $J=7,5\text{Hz}$; 2H; SCH_2CH_3) 7,65 (m_c ; 2H; arom.H) 7,81 (s; 1H; H-4) 8,03 (m_c ; 2H; arom.H) 8,70 (m_c ; 2H; arom.H)	1680 1615 1560	422 (4,01)s 405 (4,08) 319 (4,35)s 300 (4,51) 241 (4,71) 235 (4,74)

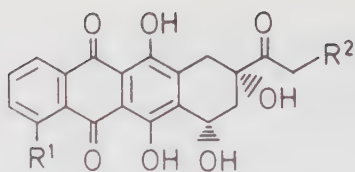
3.5. Cycloadditionen an Chinizarin (134)

3.5.1. Literaturübersicht

H.Raudnitz¹¹³⁾ gewann durch Umsetzung von Phthalsäureanhydrid (130a) mit 1,4-Dihydroxynaphthalin (131) das 6,11-Dihydroxy-5,12-naphthacenchinon (132a). Dessen 1-Aza-derivat 132b entstand durch die Reaktion von Pyridin-2,3-dicarbonensäureanhydrid (130b) mit 131.



Hydroxy-naphthacen-5,12-chinone dienen als Modells-substanzen zur Konstitutionsermittlung¹¹⁴⁻¹¹⁸⁾ von Anthracyclinonen, einer Gruppe von Anthrachinon-derivaten mit linear ankondensiertem Cyclohexan-ring. Anthracycline sind Glycoside von Anthracyclinonen; sie besitzen antibiotische Eigenschaften und Antitumor-Wirkung. Wegen ihrer Eignung zur Krebsbekämpfung ist die Totalsynthese von Anthracyclinen in den letzten Jahren eingehend bearbeitet worden^{119,120)}. Die Synthese der Anthracyclinone Daunomycinon (133a)¹²¹⁻¹²⁷⁾, Adriamycinon (133b)^{128,129)} und 4-Desmethoxydaunomycinon (133c)¹³⁰⁻²⁾ fand dabei besonders grosses Interesse.



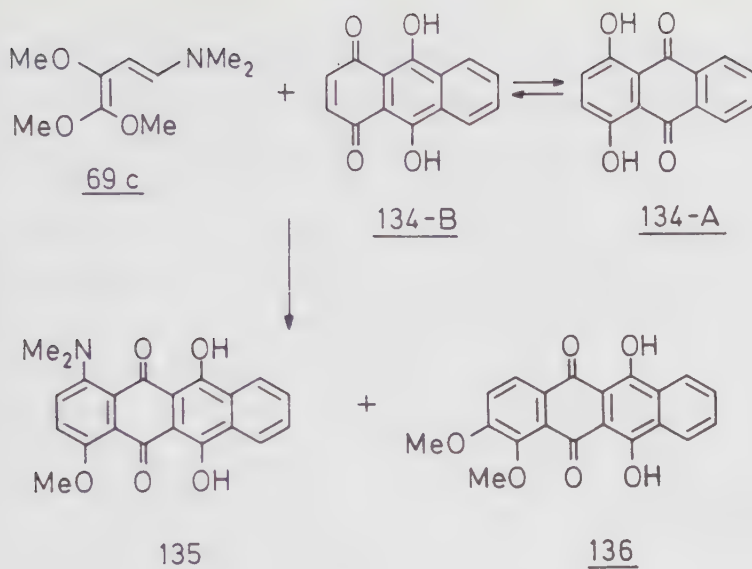
- 133 a: $R^1 = \text{OMe}, R^2 = \text{H}$
 b: $R^1 = \text{OMe}, R^2 = \text{OH}$
 c: $R^1, R^2 = \text{H}$

3.5.2. Reaktionen des Butadiens 69c mit Chinizarin (134)

Chinizarin (134) reagiert in der tautomeren Form B als Dienophil. Die Reaktivität von 134 ist geringer als die des 1,4-Anthrachinons (119) oder des Naphthazarins (103). Bei der Umsetzung eines doppelten Überschusses von Butadien 69c mit Chinizarin (134) bei Raumtemperatur entstehen zwei Produkte, das 6,11-Dihydroxy-1-dimethylamino-4-methoxy-5,12-naphthacenchinon (135) (dunkelrote Nadeln mit grünem Oberflächenglanz, Ausbeute 50%) und das 6,11-Dihydroxy-1,2-dimethoxy-5,12-naphthacenchinon (136) (Ausbeute 41%). 136 bildet orangerote Nadeln, es fluoresziert orange in Lösungsmitteln wie z.B. Methylenchlorid oder Aceton (spektroskopische Daten von 135 und 136 siehe Tabelle 26).

Wird die Reaktion in siedendem Methylenchlorid durchgeführt, geht die Ausbeute an 135 zurück (20%), während 136 in 77% Ausbeute isoliert wird.

Das Naphthacenchinon 136 wurde bereits von C. Weizmann¹³³⁾ aus 3,4-Dimethoxy-phthalsäureanhydrid und 1,4-Dihydroxy-naphthalin gewonnen. Spektroskopische Daten sind in der Veröffentlichung nicht angegeben.

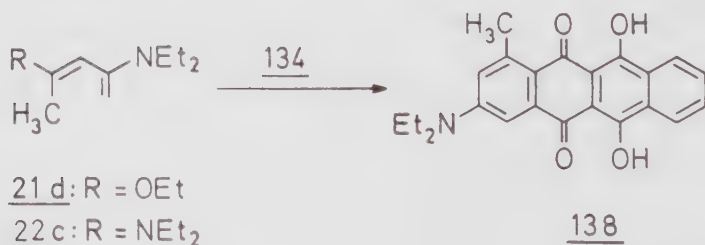
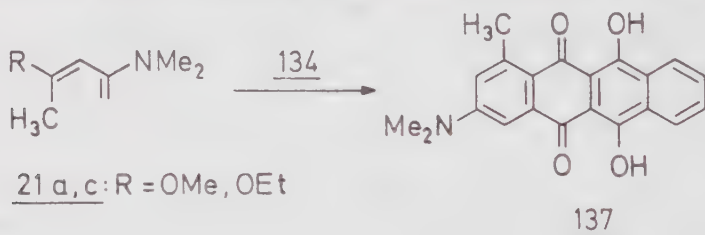
Tabelle 26 Spektroskopische Daten von 135 und 136

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm (lg ϵ))
<u>135</u>	3,10 (s; 6H; NCH_3) 3,90 (s; 3H; OCH_3) 7,18 (d; $J=9\text{Hz}$; 1H; H-2) 7,75 (m_c ; 2H; arom.H) 8,17 (d; $J=9\text{Hz}$; 1H; H-3) 8,45 (m_c ; 2H; arom.H) 15,34 (s; 1H; OH) 15,78 (s; 1H; OH)	2930 1565	530 (4,27) 498 (4,27) 255 (4,62)
<u>136</u>		3440 1565	524 490 468 s 265

Wegen seiner Schwerlöslichkeit konnte vom Chinon 136 nur ein qualitatives UV-Spektrum erhalten werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist nur jeweils ein Signal bei 3,96 und 7,16 ppm zu sehen.

3.5.3. Cycloaddition der 1,3-Pentadiene 21 und 22c an 134

Die Pentadiene 21a und 21c reagieren mit Chinizarin (134) zum 6,11-Dihydroxy-3-dimethylamino-1-methyl-5,12-naphthacenchinon (137) (glänzende schwarzrote Nadeln, Ausbeute 22 und 10%). Aus der Umsetzung des Butadiens 21d mit 134 wird das 3-Diethylamino-naphthacenchinon 138 in 45% Ausbeute isoliert, während die Reaktion von 22c mit 134 nur 10% des Chinons 138 liefert. 138 kristallisiert in Form dunkelroter Nadeln mit goldgrünem Oberflächenglanz. Die spektroskopischen Daten von 137 und 138 sind in Tabelle 27 aufgeführt.



Das längstwellige Absorptionsmaximum im Elektronenspektrum des 3-Dimethylamino-naphthacenchinons 137 liegt bei 698 nm, es ist gegenüber dem der anderen Naphthacenchinone 135, 136 und 138 stark bathochrom verschoben.

137 wird chromatographisch aus einer tiefroten Fraktion gewonnen, die Lösung färbt sich aber innerhalb kurzer Zeit grün.

In kristalliner Form ist 137 schwarzrot. Dieses Verhalten ist möglicherweise auf Redoxprozesse zurückzuführen, deren Art jedoch nicht festgestellt werden konnte. Das Absorptionsmaximum bei 698 nm wird offenbar von einem Folgeprodukt von 137 verursacht. Als das dem Naphthacenchinon 137 entsprechende längstwellige Absorptionsmaximum kann dasjenige bei 528 nm betrachtet werden. Dieser Wert fügt sich gut in die Reihe der Naphthacenchinone ein.

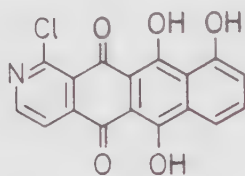
Tabelle 27 Spektroskopische Daten von 137 und 138

Verb.	$^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)}$ δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}(\lg \epsilon))$
<u>137</u>	2,53 (s; 3H; CH_3) 3,10 (s; 6H; NCH_3) 7,01 (d; $J=2\text{Hz}$; 1H; H-2) 7,73 (m_c ; 2H; arom.H) 8,23 (m_c ; 2H; arom.H) 8,63 (d; $J=2\text{Hz}$; 1H; H-4) 14,90 (s; 1H; OH) 15,65 (s; 1H; OH)	3440 2925 1631 1589 1558	698 (3,66) 528 (3,75) 496 (3,72) 467 (3,59) 357 (4,08) 263 (4,56) 251 (4,55)
<u>138</u>	1,21 (t; $J=7\text{Hz}$; 6H; NCH_2CH_3) 2,71 (s; 3H; CH_3) 3,40 (q; $J=7\text{Hz}$; 4H; NCH_2CH_3) 6,46 (d; $J=3\text{Hz}$; 1H; H-2) 7,30 (d; $J=3\text{Hz}$; 1H; H-4) 7,63 (m_c ; 2H; arom.H) 8,23 (m_c ; 2H; arom.H) 14,82 (s; 1H; OH) 15,63 (s; 1H; OH)	3440 2975 2930 1575	530 (4,30) 499 (4,24) 475 (4,09)s 373 (4,13) 354 (4,13) 324 (4,24) 284 (4,19)s 250 (3,85)

3.5.4. Umsetzung des 1,1,3-Tris-dimethylamino-2-azabutadiens (50)
mit Chinizarin (134)

M.Croisy-Delcey und E.Bisagni¹⁰⁵⁾ stellten analog dem 2-Aza-anthra-
 chinon 116 (siehe Kapitel 3.3.4.1.) das 1-Chlor-6,10,11-trihydroxy-
 2-azanaphthacen-5,12-chinon (139) her.

Über Cycloadditionen von 2-Azabutadienen an Chinizarin (134) ist
 bisher nichts berichtet worden.



139

Aus der Reaktion des 2-Azabutadiens 50 mit Chinizarin (134) geht
 das 2-Aza-1,3-bis-dimethylamino-6,11-dihydroxy-5,12-naphthacen-
 chinon (140) hervor (violette rote Nadeln, Ausbeute 34%). In Tabelle
 28 sind die spektroskopischen Daten von 140 angegeben.

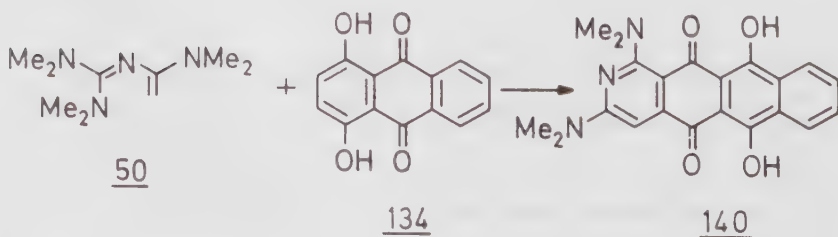


Tabelle 28 Spektroskopische Daten von 140

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm (lg ϵ))
3,10 (s; 6H; NCH_3)	3430	561 (3,93)
3,16 (s; 6H; NCH_3)	2920	525 (3,92)
6,80 (s; 1H; H-4)	1620	394 (3,82)
7,70 (m_C ; 2H; arom. H)	1560	278 (4,12)
8,32 (m_C ; 2H; arom. H)		250 (4,49)
14,60 (s; 1H; OH)		
15,70 (s; 1H; OH)		

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 2-Aza-3-dimethylamino-1-methyl-5,12-naphthacenchinons (128) (siehe Kapitel 3.4.3.) ist das Signal des Protons H-4 bei 7,12 ppm zu sehen. Infolge der grösseren Abschirmung des entsprechenden Protons von 140 durch zwei Dimethylaminogruppen wird das H-4-Signal zu höherem Feld verschoben.

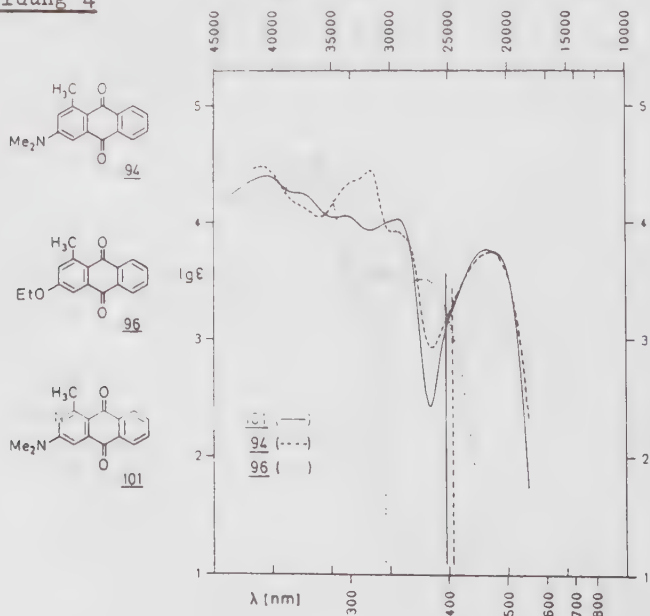
Versuche, mit den 2-Azabutadienen 43 und 44 eine Cycloaddition an Chinizarin (134) zu erreichen, verliefen erfolglos.

3.6. Diskussion der Elektronenspektren

Zu den in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Anthrachinonen und Naphthacenchinonen (Kapitel 3.2. mit 3.5.) wurden PPP-Rechnungen⁸⁹⁾ durchgeführt. Methylgruppen wurden bei den Berechnungen, wie bei den Phthalimiden (Kapitel 3.1.3.) nicht berücksichtigt. In den Tabellen 29-31 sind sowohl die gemessenen als auch die berechneten Werte der längstwelligsten Absorptionsmaxima der Chinone aufgeführt.

Ausser den Elektronenspektren der Anthrachinone 94-96, 101 und 102 wurden auch diejenigen des Alizarindimethylethers (142)^{134,85)} und des 1-Dimethylamino-4-methoxy-anthrachinons (143)^{135,85)} berechnet (siehe Tabelle 29). Die durch Donorsubstituenten verursachte bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Maxima gegenüber dem unsubstituierten Chinon ist bei den Anthrachinonen am grössten ($\Delta\lambda_{\max} = 41$ nm bei 96, 147 nm bei 95). Abbildung 4 gibt die Spektren der Anthrachinone 94, 96 und 101 wieder.

Abbildung 4



Die berechneten längstwelligen Banden sind als Linien in die gemessenen Spektren eingetragen.

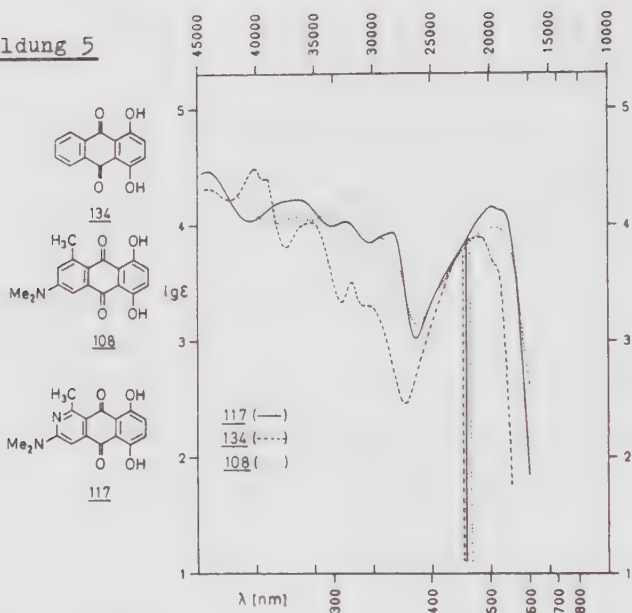
Das HOMO des 2-Aza-anthrachinons 101 wird durch den Stickstoff abgesenkt, das Absorptionsmaximum erscheint dadurch bei kürzeren Wellen als dasjenige des Anthrachinons 94. Der Unterschied ist jedoch klein (6 nm).

Die berechneten Werte für die längstwelligen Absorptionsmaxima sind bei den Anthrachinonen (Tabelle 29) und 5,8-Dihydroxy-anthrachinonen (Tabelle 30) durchschnittlich um 50 nm, bei den Naphthacenchinonen (Tabelle 31) um 60 nm zu nieder. Der beobachtete Substituenteneinfluss auf die Lage der Maxima wird jedoch durch die Berechnungen befriedigend wiedergegeben. Ausnahmen sind die 1-Dimethylamino-4-methoxy-chinone 143, 107 und 135, deren berechnete Werte zu hoch liegen (um 54,47 und 13 nm). Dies kann durch das Herausdrehen der Dimethylaminogruppe aus der Molekülebene auf Grund der sterischen Hinderung in peri-Stellung, wodurch die Wechselwirkung und damit der Donoreffekt verringert wird, erklärt werden.

In der Reihe der 5,8-Dihydroxy-anthrachinone (Tabelle 30) bewirkt die Einführung von Donorresten eine kleinere bathochrome Verschiebung der Maxima gegenüber Chinizarin (134) ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 44 \text{ nm}$ bei 117) als im Fall der Anthrachinone. Die Lage der Absorptionsmaxima wird wesentlich durch Hydroxylgruppen in peri-Stellung, die intramolekulare Wasserstoffbrücken bilden, beeinflusst¹³⁷).

Abbildung 5 zeigt die Spektren der 5,8-Dihydroxy-anthrachinone 108 und 117 sowie das Spektrum des Chinizarins (134). Die erwartete hypsochrome Verschiebung des längstwelligen Maximums vom 5,8-Dihydroxy-2-aza-anthrachinon 117 gegenüber 108 ist nicht zu beobachten.

Abbildung 5



Bei den Naphthacen-5,12-quinonen 125-129 (Tabelle 31) ist die bathochrome Verschiebung der Maxima gegenüber dem unsubstituierten 5,12-Naphthacenchinon (121a)¹³⁸⁾ geringer als bei den Anthrachinonen, jedoch grösser als im Fall der Dihydroxychinone.

In Abbildung 6 sind die Spektren von 125,126 und vom 2-Aza-5,12-naphthacenchinon 128 zu sehen. Wie bei den Anthrachinonen 94 und 101 liegt das Absorptionsmaximum von 128 bei kürzeren Wellen als dasjenige des Chinons 126, der Unterschied ist aber sehr klein.

Innerhalb der Reihe der 6,11-Dihydroxy-5,12-naphthacenchinone 135-138 und 140 (Tabelle 31) ist die Verschiebung der Maxima zu längeren Wellen gegenüber dem Grundsystem, dem 6,11-Dihydroxy-5,12-naphthacenchinon (132a)¹³⁹⁾, geringer als bei den anderen Chinonen. Abbildung 7 zeigt die Spektren der Chinone 135,136 und 140.

Abbildung 6

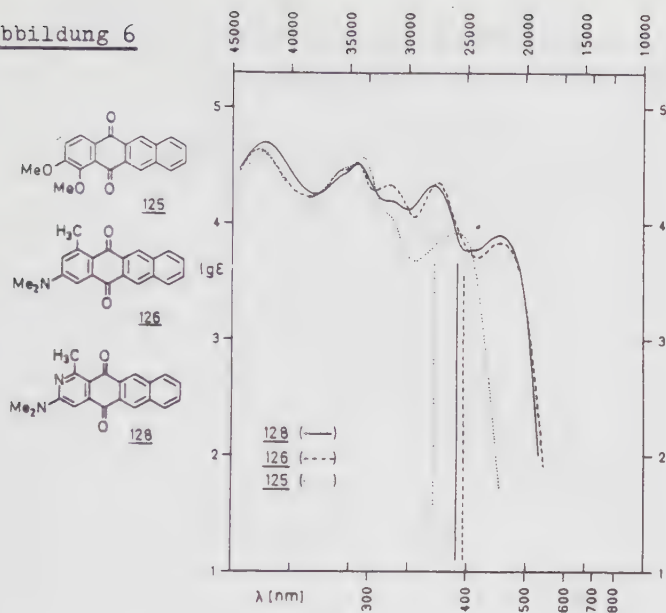


Abbildung 7

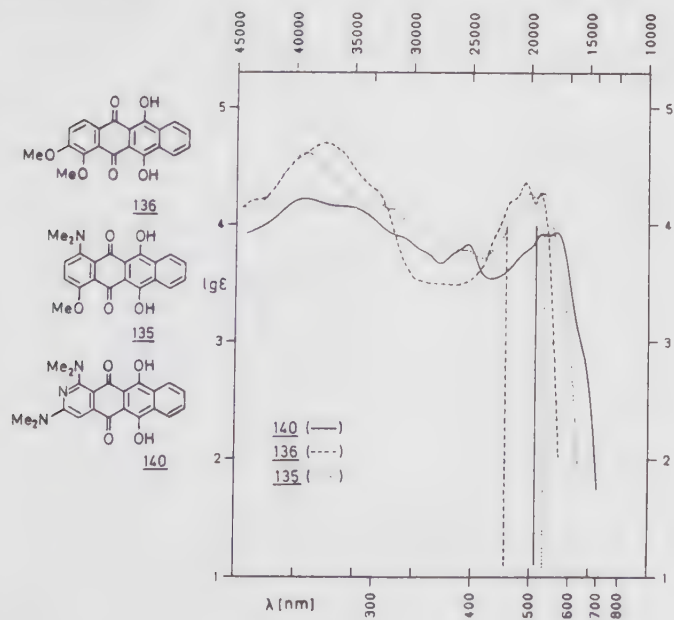


Tabelle 29 Längstwellige Absorptionsmaxima; gemessene Werte
(berechnete Werte in Klammern) in (nm)

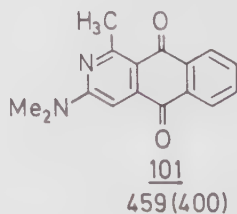
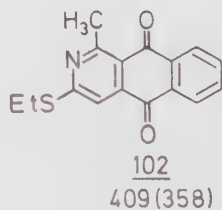
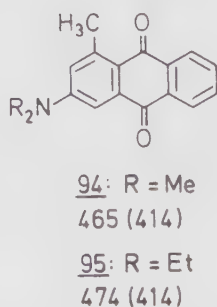
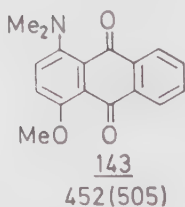
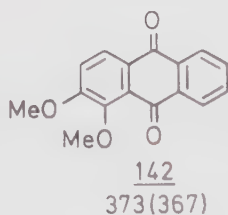
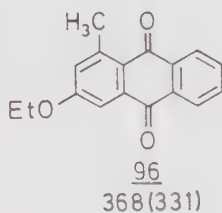
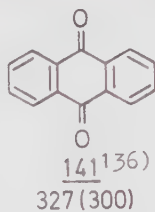


Tabelle 30 Längstwellige Absorptionsmaxima; gemessene Werte
(berechnete Werte in Klammern) in (nm)

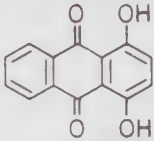
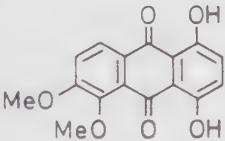
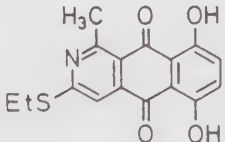
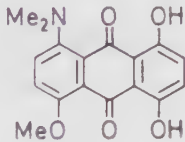
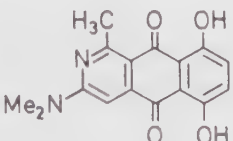
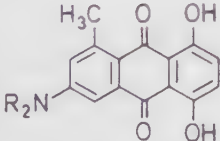
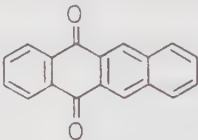
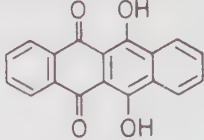
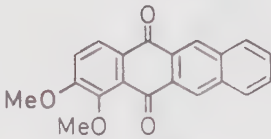
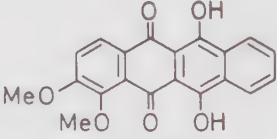
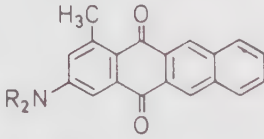
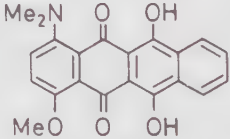
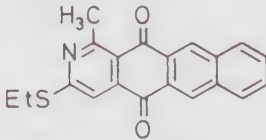
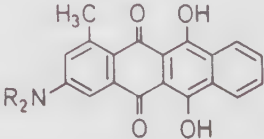
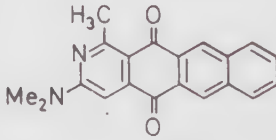
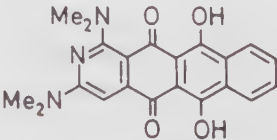
	
<u>134</u> 482 (458)	
	
<u>106</u> 482 (456)	<u>118</u> 489 (457)
	
<u>107</u> 501 (548)	<u>117</u> 526 (460)
	
<u>108</u> : R = Me 509 (465)	
<u>109</u> : R = Et 518 (465)	

Tabelle 31 Längstwellige Absorptionsmaxima; gemessene Werte
(berechnete Werte in Klammern) in (nm)

 <u>121a</u> 396 (345)	 <u>132a</u> 518 (460)
 <u>125</u> 387 (360)	 <u>136</u> 524 (460)
 <u>126</u>: R = Me 449 (401) <u>127</u>: R = Et 461 (401)	 <u>135</u> 530 (543)
 <u>129</u> 422 (349)	 <u>137</u>: R = Me 528 (462) <u>138</u>: R = Et 530 (462)
 <u>128</u> 448 (388)	 <u>140</u> 561 (515)

Der Vergleich der Anthrachinone (Tabelle 29) mit den Naphthacen-
chinonen (Tabelle 31) zeigt, dass die lineare Anellierung eines
Benzolrings an das Anthrachinonsystem im Fall der dimethylamino-
substituierten Chinone 125-128 eine hypsochrome Verschiebung der
längstwelligen Maxima bewirkt ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 16 \text{ nm}$ bei 126).

Aus den Spektren der 6,11-Dihydroxy-5,12-naphthacenchinone (Ta-
belle 31) wird die Verschiebung der Maxima zu längeren Wellen
deutlich, die durch einen weiteren Benzolring am 5,8-Dihydroxy-
anthrachinonsystem (Tabelle 30) verursacht wird ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 42 \text{ nm}$ bei
136).

Wie bereits erwähnt, bewirkt die Einführung von Hydroxylgruppen
in peri-Stellung des Chinonsystems, wodurch intramolekulare Was-
serstoffbrücken gebildet werden können, eine starke bathochrome
Verschiebung der Banden. Dies ist aus dem Vergleich der Anthra-
chinone und Naphthacenchinone mit den entsprechenden Dihydroxy-
chinonen zu sehen ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 137 \text{ nm}$ zwischen 125 und 136; Tabelle 31).

Abbildung 8

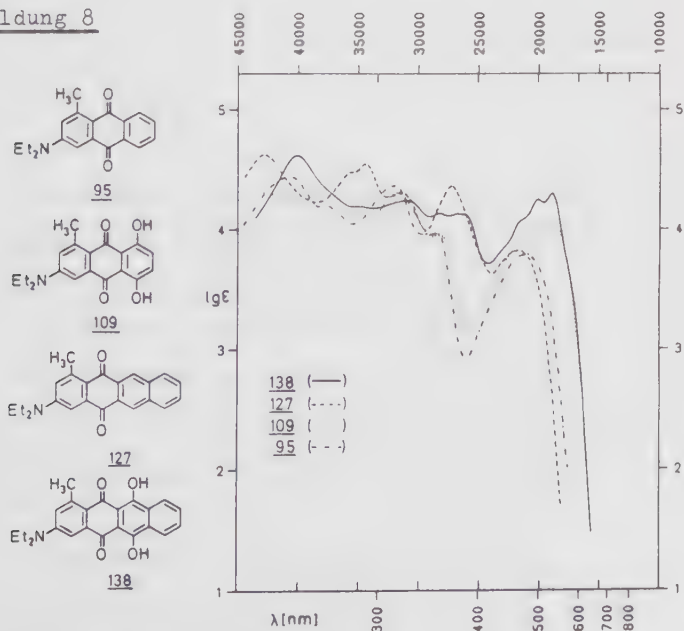


Abbildung 8 gibt die Spektren der 3-Diethylamino-chinone 95,109,
127 und 138 wieder, die den Einfluss der linearen Anellierung ei-
nes Benzolrings sowie der Hydroxylgruppen in peri-Stellung zeigen.

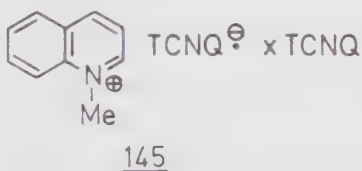
4. Reaktionen elektronenreicher 1,3-Butadiene mit 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan (144) (TCNQ)¹⁴⁰⁾

Seit seiner Herstellung ist das TCNQ (144)^{140a)} besonders im Hinblick auf seine Fähigkeit, mit elektronenreichen Molekülen elektrisch leitende Komplexe zu bilden, untersucht worden^{140b, 141)}.

In den letzten Jahren hat das Gebiet der eindimensionalen Leiter oder "Organischen Metalle" stark an Interesse gewonnen¹⁴²⁻¹⁴⁴⁾.

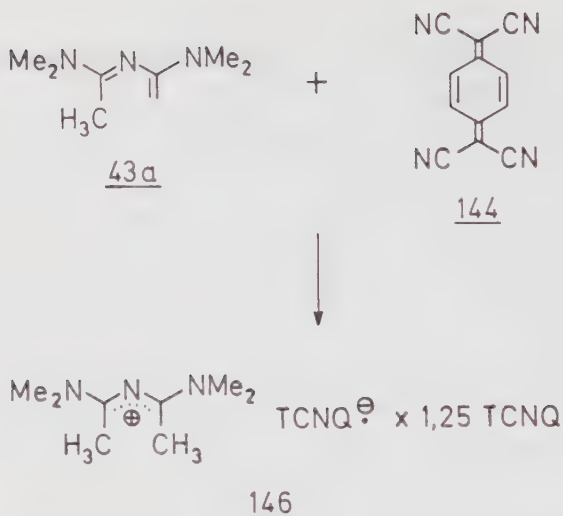
Ausser Charge-Transfer-Komplexen von TCNQ (144) mit elektronenreichen Aromaten entstehen Salze z.B. organischer Kationen und TCNQ-Radikalanionen, die über eine geringe bis mittlere Leitfähigkeit verfügen ($\sigma = 10^{-12}$ - 10^{-4} S cm⁻¹)^{140b)}.

Es können sich auch Komplexe bilden, die aus Kationen, TCNQ-Radikalanionen und TCNQ bestehen. Diese Komplexe besitzen eine hohe Leitfähigkeit ($\sigma = 10^{-3}$ - 10^2 S cm⁻¹). 145 ist ein Beispiel für diese Art von Komplexen ($\sigma = 2$ S cm⁻¹)^{140b)}.



4.1. Umsetzung des 1,3-Bis-dimethylamino-1-methyl-2-aza-butadiens (43a) mit TCNQ (144)

Wird eine Lösung von TCNQ (144) in Acetonitril unter Kühlung auf -78°C zu einer Lösung des 2-Azabutadiens 43a gegeben (Molverhältnis 1:1), so fällt ein schwarzgrüner Niederschlag aus, der sich umkristallisieren lässt. Mit Hilfe des Elektronenspektrums liess sich das Produkt als der 1:1,25-Komplex 146 identifizieren.



Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 32 angegeben. Ein wichtiges Kriterium zur Identifizierung von Komplexen sind die Absorptionsbanden des TCNQ-Radikalanions im Elektronenspektrum, da aus dem Verhältnis der Extinktionskoeffizienten der Banden bei 394 nm und 843 nm die Zusammensetzung eines komplexen Salzes bestimmt werden kann^{140b)}. Die Werte der Extinktionskoeffizienten setzen sich additiv aus denjenigen des TCNQ-Radikalanions ($\epsilon_{843} = 43500$, $\epsilon_{394} = 21500$) und des neutralen TCNQ ($\epsilon_{394} = 63600$) zusammen. Aus den Koeffizienten von 146 ($\epsilon_{843} = 43525$, $\epsilon_{394} = 107778$) kann auf ein Verhältnis des TCNQ-Radikalanions zu TCNQ von 1:1,25 geschlossen werden. Da sich im Elektronenspektrum von 146 keine Absorptionsbande im Bereich zwischen 500 nm und 650 nm befindet, die auf die Existenz eines Radikalkations hinweist¹⁴⁵⁾, ist das protonierte 2-Azabutadien als Kation anzunehmen. Dieses entspricht dem 2-Azavinamidiniumsalz 34a²²⁾, dessen Absorptionsmaximum im UV-Spektrum (282 nm, in Chloroform) mit der Bande bei 279 nm (in Acetonitril) im Spektrum von 146 übereinstimmt. Eine Protonierung von

Aminen bei der Umsetzung mit TCNQ (144) haben W.R.Hertler et al. beobachtet^{140b}).

Die Leitfähigkeit des komplexen Salzes 146 wurde am Pressling des Kristallpulvers gemessen ($p = 1800 \text{ Kp/cm}^2$). Sie beträgt bei Raumtemperatur $1,4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der oben erwähnten besser leitenden komplexen Salze^{140b,141}).

Tabelle 32 Spektroskopische Daten von 146

IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_3CN) λ_{max} (nm (lg ϵ))
2179	843 (4,64; 43525); 762 (3,98); 744 (4,05);
2127	729 (3,86)s; 697 (3,59); 680 (3,63);
1601	665 (3,57); 480 (3,61); 394 (5,03; 107778);
1580	333 (4,10); 279 (4,22); 236 (4,32)

Im IR-Spektrum sind breite Banden bei 2179 und 2127 cm^{-1} zu sehen. Breite Nitrilbanden dieser Art werden allgemein bei komplexen TCNQ-Salzen beobachtet^{140b}).

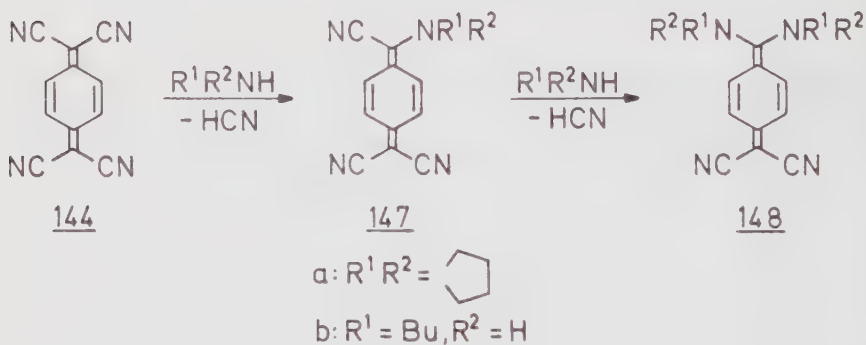
4.2. Reaktion des 2,4-Bis-dimethylamino-1,3-pentadiens (22a) mit TCNQ (144)

D.S.Acker und W.R.Hertler^{140a}) setzten Cyclopentadien und 2,3-Dimethyl-butadien mit TCNQ (144) um, isolierten aber nur polymere Produkte. Seither ist von keiner Cycloaddition an TCNQ (144) berichtet worden.

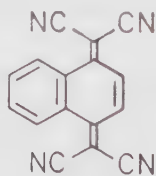
Bei Einwirkung primärer und sekundärer Amine auf TCNQ (144) erfolgt Substitution einer oder zweier Nitrilgruppen durch das Amin^{140c,146}).

Der Austausch einer Aminogruppe bewirkt eine starke bathochrome Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums im Elektronen-

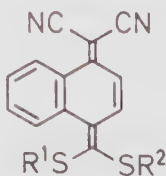
spektrum, verglichen mit TCNQ (144) ($\lambda_{\max} = 395 \text{ nm}$). So absorbiert z.B. das 7-Pyrrolidino-7,8,8-tricyanochinodimethan (147a)^{140c} in Methylenchlorid bei 613 nm. Die disubstituierte Verbindung 148a besitzt dagegen bei 367 nm (in Methanol) das längstwellige Maximum.



Ausser dem 11,11,12,12-Tetracyano-1,4-naphthochinodimethan (149)¹⁴⁷) ($\lambda_{\max} = 409 \text{ nm}$) und einer Reihe von Donor-Akzeptor-Naphthochinodimethanen wie z.B. 150^{148,149}) ($\lambda_{\max} = 515, 570, 590 \text{ nm}$) sind keine weiteren Naphthochinodimethane dieses Typs, besonders keine am aromatischen Ring substituierten, bekannt.



149



150

$\text{R}^1/\text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_2-, \text{o}-\text{C}_6\text{H}_4-,$
 $-\text{CH} = \text{CH}-$

Aus der Reaktion des doppelten Überschusses an Dien 22a mit TCNQ (144) bei -78°C wird nach chromatographischer Aufarbeitung eine Verbindung gewonnen, die in goldgrünen Nadeln kristallisiert und sich in Lösungsmitteln wie Methylenchlorid und Essigester mit tiefblauer Farbe löst (Ausbeute 65%). Die spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 33), insbesondere die des ^1H -NMR-Spektrums, lassen auf die Verbindung 151 schliessen. 151 würde durch Cycloaddition von 22a an TCNQ (144) und Substitution einer Nitrilgruppe durch bei der Reaktion freigesetztem Dimethylamin entstehen.

Enamine können mit Tetracyanochinodimethan 144 in 7-Stellung reagieren¹⁵⁰). Demnach ist die Reaktion des Butadiens 22a mit 144 am C-7 und die Bildung von 152 unter Eliminierung von Blausäure ebenfalls möglich.

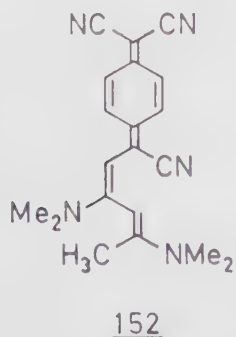
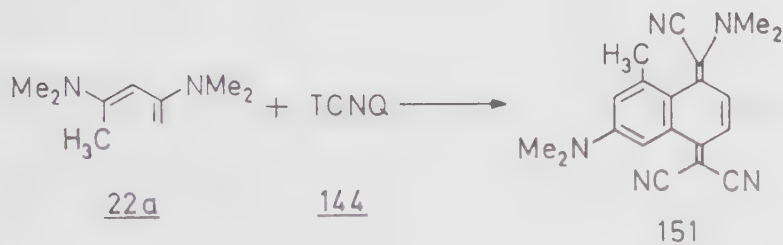


Tabelle 33 Spektroskopische Daten von 151

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm(lg ϵ))
2,35 (s;3H; CH_3)	2180	762 (4,79)
2,66 (s;6H; NCH_3)	2148	694 (4,70)
3,08 (s;3H; NCH_3)	1605	650 (4,41)s
3,56 (s;3H; NCH_3)	1520	422 (3,62)
6,76 (m; C_2H)	1500	407 (3,62)
7,00 (d;J=9Hz;1H)	1495	297 (3,96)
7,50 (d;J=9Hz;1H)		255 (4,02)

Mit Hilfe von PPP-Rechnungen⁸⁹⁾ wurden die Elektronenspektren der Strukturen 151 und 152 berechnet. In Abbildung 9 sind die berechneten Werte der Absorptionsmaxima von 151 als Linien in das gemessene Spektrum eingetragen; Abbildung 10 zeigt in gleicher Weise die berechneten Werte von 152.

Abbildung 9

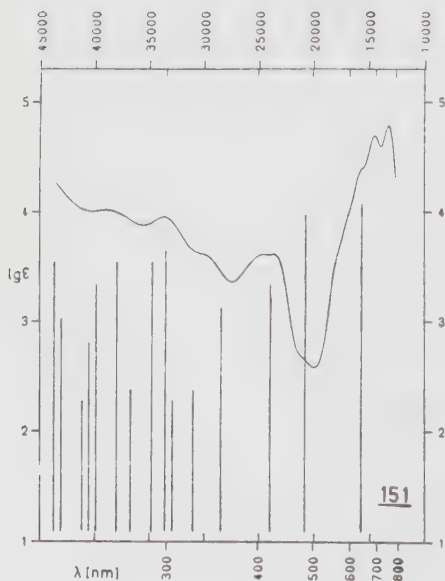
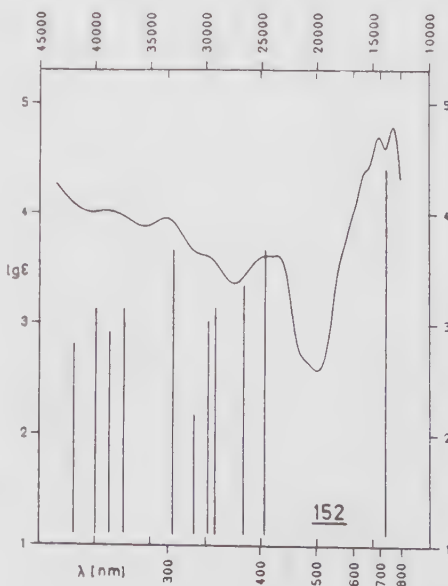


Abbildung 10



Die Übereinstimmung des Produktspektrums mit den berechneten Maxima ist im Fall der Struktur 152 besser; die Werte der Elementaranalyse entsprechen jedoch eher dem Naphthochinodimethan 151.

4.3. Umsetzung des 1,1,3-Tris-dimethylamino-2-azabutadiens (50) mit TCNQ (144)

Durch Reaktion eines doppelten Überschusses an 2-Azabutadien 50 mit TCNQ (144) entsteht eine blauviolette Verbindung (Ausbeute 13%), der wie im vorhergehenden Fall (Kapitel 4.2.) nicht eindeutig die Struktur 153 oder 154 zugeordnet werden konnte.

Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 34 angegeben. Da das Produkt sich nicht gut umkristallisieren liess und immer als violett glänzender Lack ausfiel, konnte kein sauberes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen werden.

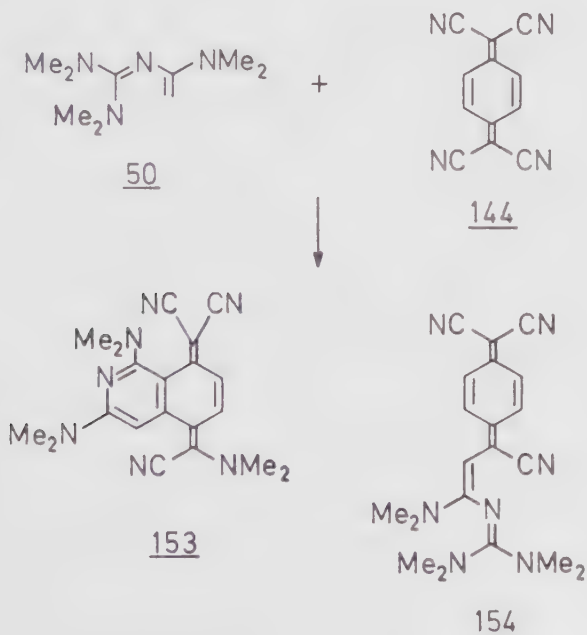


Tabelle 34 Spektroskopische Daten von 153

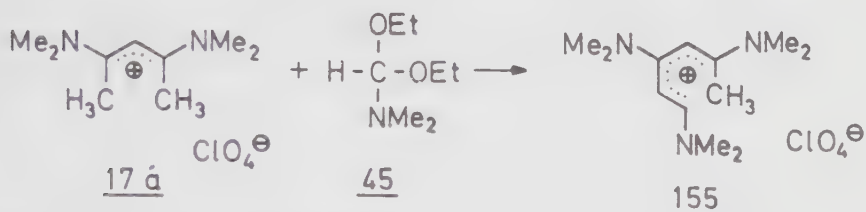
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm (lg ϵ))
2,95 (m_c ; 9H; NCH_3)	2180	685 (4,49)s
3,26 (m_c ; 9H; NCH_3)	2152	660 (4,52)
7,01 (d; $J=9\text{Hz}$; 1H)	1597	328 (3,79)s
7,50 (d; $J=9\text{Hz}$; 1H)	1526	299 (3,91)
7,51 (s; 1H)		249 (4,28)

Zusammenfassend lässt sich sagen dass unabhängig davon, ob ein dimethylaminosubstituiertes Butadien oder 2-Azabutadien mit TCNQ umgesetzt wird, sich beim Molverhältnis 1:1 ein komplexes Salz wie z.B. 146 bildet. Wird dagegen das Dien im doppelten Überschuss eingesetzt, entstehen kovalente Verbindungen der Struktur 151 (bzw. 152).

5. Synthesen donorsubstituierter Aromaten

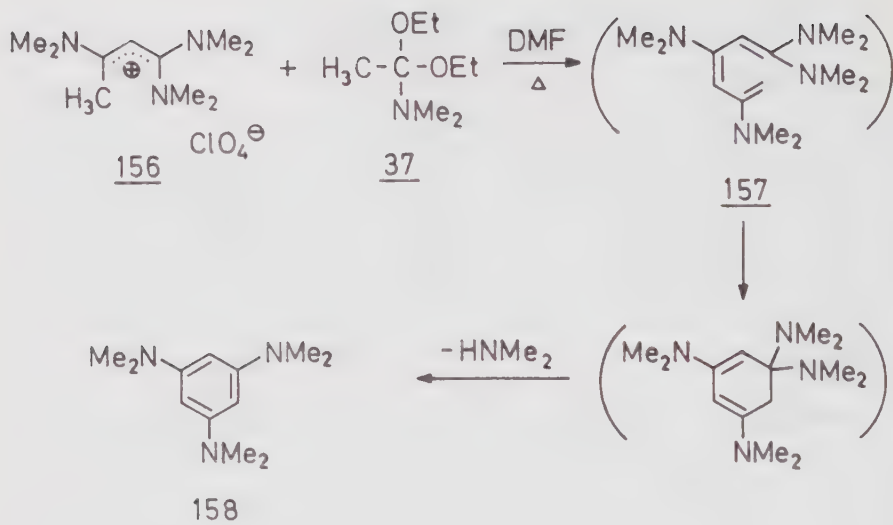
5.1. Allgemeines

1-Alkylvinamidiniumsalze lassen sich, wie bereits in der Einleitung erwähnt, leicht in die analogen Pentamethiniumsalze überführen²⁶⁾. Z.Arnold und A.Holy²⁴⁾ beobachteten bei der Umsetzung des 1,3-Dimethyl-trimethiniumsalzes 17a mit N,N-Dimethylformamid-diethylacetal (45) nur die Bildung des Monokondensationsprodukts 155.



Hexatriene können sowohl durch die Reaktion von Allylanionen mit Allylkationen^{15,16,26,65)} als auch durch Kondensation von Pentamethiniumsalzen mit methylenaktiven Verbindungen z.B. Ketonen hergestellt werden^{26,151)}. Eine weitere Synthesemöglichkeit ist die Kombination einer C_4 - mit einer C_2 -Einheit. R.Gompper und U.Heinemann²⁵⁾ setzten das Vinamidiniumsalz 156 mit N,N-Dimethylacetamid-diethylacetal (37) um, isolierten jedoch nicht das Hexatrien 157 sondern 1,3,5-Tris-dimethylaminobenzol (158)¹⁵²⁾. 157 reagierte über einen elektrocyclischen Ringschluss und Eliminierung von Dimethylamin zum Aromaten 158.

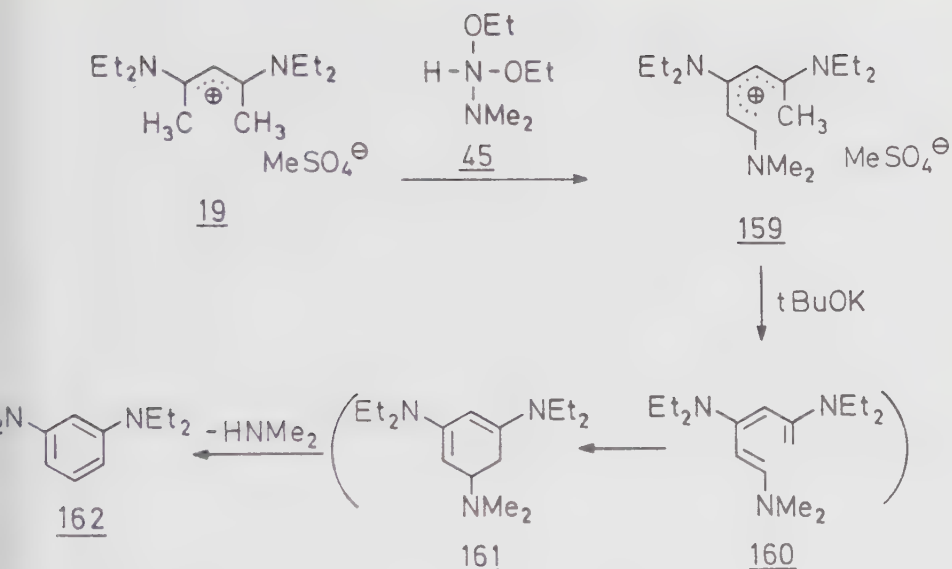
Das von C.Jutz^{26,153)} beschriebene Syntheseprinzip, über die Cyclisierung von Hexatrienen Aromaten herzustellen, ist auch auf donorsubstituierte aromatische Systeme anwendbar.



5.2. Reaktion des 1,3-Dimethyl-vinamidiniumsalzes 19 mit N,N-Dimethylformamid-diethylacetal (45)

Das Vinamidiniumsalz **19** lässt sich analog dem Salz **17a** mit **45** zum Pentamethiniumsalz **159** umsetzen, das nach Behandlung mit Base in 70% Ausbeute das 1,3-Bis-dimethylaminobenzol (**162**) liefert. Es konnten weder das Hexatrien **160** noch das Cyclohexadien **161** isoliert werden.

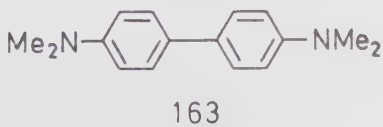
162 wurde bereits von F.Krollpfeiffer durch Erhitzen von m-Phenylen-diamin mit Ethylbromid und Natriumhydroxid im Einschlussrohr hergestellt¹⁵⁴⁾. Die spektroskopischen Daten von **162** stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein^{154,155)}.



5.3. 3,5-Bis-dimethylamino-biphenyl (166)

5.3.1. Literaturübersicht

Zu den wichtigsten Synthesemethoden von Biphenylen gehören die Kupplung von Arylhalogeniden mit Kupfer (Ullmann-Reaktion)¹⁵⁶⁾ und die Umsetzung von Aryldiazoniumsalzen mit Aromaten (Gomberg-Bachmann-Reaktion)¹⁵⁷⁾. Die oxidative Dehydrodimerisierung von elektronenreichen (alkoxysubstituierten) Aromaten zu den entsprechenden Biphenylen verläuft in Gegenwart eines Katalysators wie z.B. Thallium(III)trifluoracetat¹⁵⁸⁾. 4,4'-Bis-dimethylamino-biphenyl bzw. N,N,N',N'-Tetramethyl-benzidin (163)¹⁵⁹⁾, ein Isomeres des Biphenyls 166, wurde durch Methylierung des Benzidins erhalten.



5.3.2. Synthese des Biphenyls 166

Das Vinamidiniumsalz 17a liefert mit Benzoylchlorid nur teerige Produkte. Aus der Umsetzung von 17a mit N,N-Dimethylbenzamid-diethylacetal (164)¹⁶⁰ lässt sich das Pentamethiniumsalz 165 isolieren. Nach Zugabe von Kalium-tert.-butylat zum Salz 165 entsteht das 3,5-Bis-dimethylamino-biphenyl (166) wie im Fall des Diaminobenzols 162 (siehe Kapitel 5.2.) durch Cyclisierung des intermediär gebildeten Hexatriens. 166 ist ein luftempfindliches dunkelgelbes Öl (Ausbeute 84%). Die spektroskopischen Daten von 165 und 166 sind in Tabelle 35 wiedergegeben.

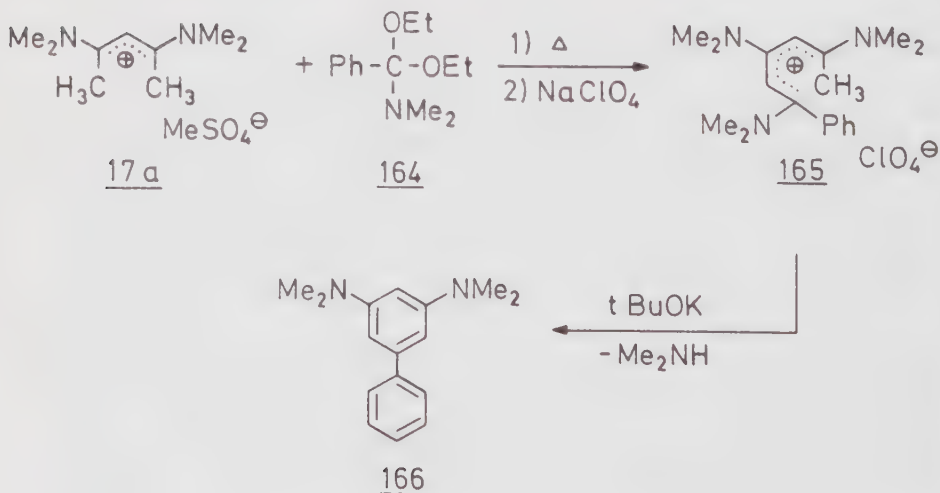


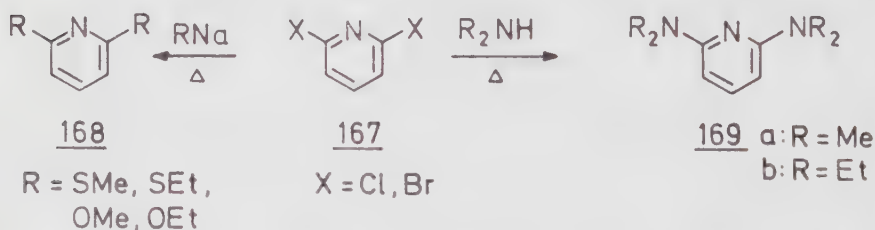
Tabelle 35 Spektroskopische Daten von 165 und 166

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})
<u>165</u>	1,96 (s; 3H; CH_3) 2,53 (s; 6H; NCH_3) 2,96 (s; 6H; NCH_3) 3,16 (s; 6H; NCH_3) 4,01 (s; 1H; H-4) 5,05 (s; 1H; H-2) 7,21 (m; 5H; Phenyl-H)	1575 1075
<u>166</u>	2,55 (s; 12H; NCH_3) 4,86 (s; 1H; H-4) 7,18 (s; 5H; Phenyl-H) 7,21 (s; 2H; H-2, H-6)	1580 1550

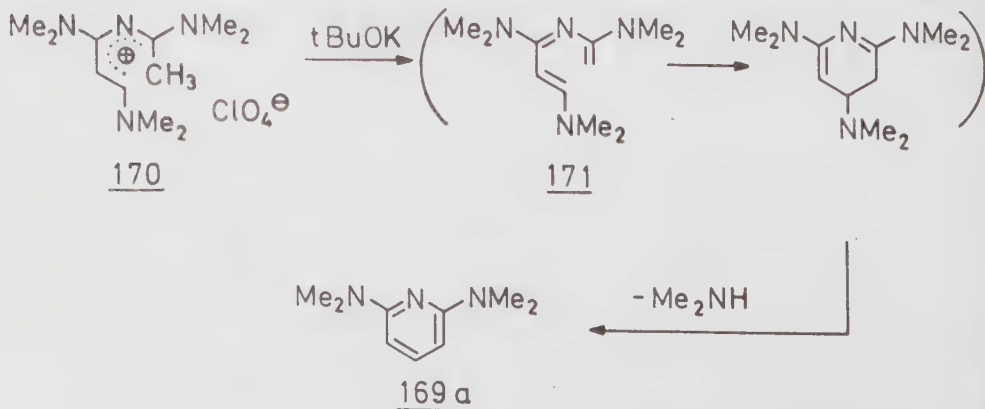
6. Synthesen elektronenreicher Pyridine

6.1. Allgemeines

Dimethylaminosubstituierte Pyridine sind, wie bereits erwähnt, von H. Neunhoffer et al. durch Cycloadditionen von N,N-Diethyl-1-propinylamin²⁷⁾ und 1-Dimethylamino-1-ethoxy-ethylen¹⁶¹⁾ an 1,2,4-Triazine hergestellt worden. Eine weitere Möglichkeit, Donorsubstituenten in das Pyridinsystem einzuführen, ist die nukleophile Substitution von Halogenen durch Thiolate, Alkoholate¹⁶²⁾ und Dialkylamine^{163,164)}, wie das Beispiel der 2,6-Dihalogenopyridine 167 zeigt.



2,6-Bis-dimethylaminopyridin (169a)¹⁶⁴⁾ wurde von R. Gompper und U. Heinemann²⁵⁾ auf andere Weise synthetisiert. Bei der Reaktion des 2-Aza-pentamethiniumsalzes 170 mit Base entstand 169a über das Azahexatrien 171, welches analog den Hexatrienen (Kapitel 5) cyclisiert und Dimethylamin abspaltet.

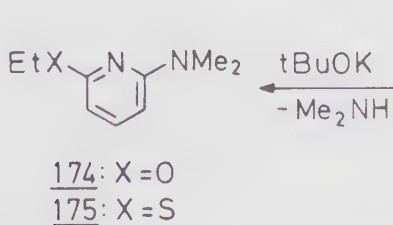
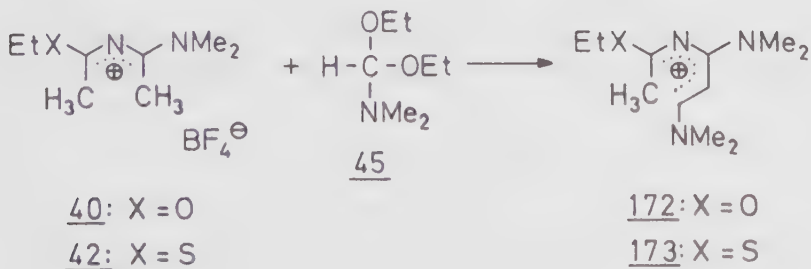


6.2. Synthese der 2,6-donorsubstituierten Pyridine 174 und 175

N,N-Dimethylformamid-diethylacetal (45) reagiert mit 40 sowie 42 in guten Ausbeuten zu 2-Aza-pentamethiniumsalzen 172 und 173, aus welchen die Pyridine 174 und 175 durch Einwirkung von Base hervorgehen. Die Reaktion verläuft analog der Synthese des 2,6-Bis-dimethylaminopyridins (169a) (s. Kap. 6.1.).

2-Dimethylamino-6-ethoxy-pyridin (174) entsteht in einer Ausbeute von 69%, während das 6-Ethylthio-pyridin 175 in 73% Ausbeute isoliert wird. Beide Pyridine sind luftempfindliche Öle (spektroskopische Daten von 172-175 siehe Tabelle 36).

Wird das Salz 40 mit dem Aminoal 176^{73,165}) in einer "Eintopfreaktion" umgesetzt, bildet sich 2,6-Bis-dimethylaminopyridin (169a)^{22,25}) (Ausbeute 30%). Dies kann durch den Austausch der Ethoxygruppe durch überschüssiges bzw. freiwerdendes Dimethylamin z.B. auf der Stufe des Pentamethiniumsalzes 172 erklärt werden. Die spektroskopischen Daten von 169a stimmen mit den Literaturwerten überein^{22,25}).



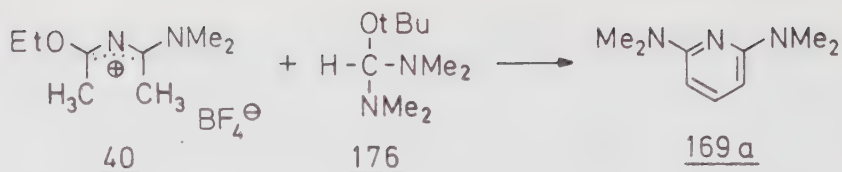
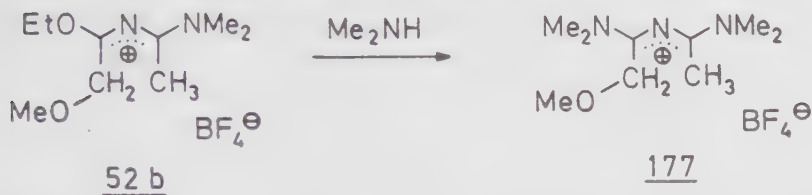


Tabelle 36 Spektroskopische Daten von 172-175

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr)/Film ν (cm^{-1})
<u>172</u>	1,33 (t; J=7Hz; 3H; OCH_2CH_3) 1,94 (s; 3H; CH_3) 3,03 (s; 6H; NCH_3) 3,25 (s; 6H; NCH_3) 4,23 (q; J=7Hz; 2H; OCH_2CH_3) 4,90 (d; J=12Hz; 1H; H-4) 7,16 (d; J=12Hz; 1H; H-5)	1630 1600 1060
<u>173</u>	1,30 (t; J=7,5Hz; 3H; SCH_2CH_3) 2,25 (s; 3H; CH_3) 2,99 (q; J=7,5Hz; 2H; SCH_2CH_3) 3,22 (m; 12H; NCH_3) 4,90 (d; J=12Hz; 1H; H-4) 7,80 (d; J=12Hz; 1H; H-5)	1625 1570 1070
<u>174</u>	1,34 (t; J=7Hz; 3H; OCH_2CH_3) 3,00 (s; 6H; NCH_3) 4,26 (q; J=7Hz; 2H; OCH_2CH_3) 5,90 (d; J=8Hz; 1H; H-3) 5,93 (d; J=8Hz; 1H; H-5) 7,26 (t; J=8Hz; 1H; H-4)	1615 1600
<u>175</u>	1,33 (t; J=7,5Hz; 3H; SCH_2CH_3) 3,02 (s; 6H; NCH_3) 3,11 (q; J=7,5Hz; 2H; SCH_2CH_3) 6,09 (d; J=8Hz; 1H; H-3) 6,37 (d; J=8Hz; 1H; H-5) 7,20 (t; J=8Hz; 1H; H-4)	1640 1590

6.3. Herstellung der trisubstituierten Pyridine 182 und 183

Das 2-Azacyaninsalz 52b lässt sich mit Dimethylamin zum Vinamidiniumsalz 177 umsetzen (farblose Nadeln, Ausbeute 85%).



Durch Umsetzung der Salze 52b und 177 mit N,N-Dimethylformamid-diethylacetal (45) entstehen die 2-Aza-pentamethiniumsalze 178 und 179, welche nach Behandlung mit Base über die Azahexatriene 180 zu 2,3,6-trisubstituierten Pyridinen 182 bzw. 183 reagieren (Ausbeuten 94% und 74%). Im Fall des 2,6-Bis-dimethylamino-3-methoxy-pyridins (183) konnte die Vorstufe, das 3-Aza-hexatrien 180a, erhalten werden. Aus den Cyclisierungsprodukten 181, die nicht isoliert werden konnten, spaltet sich nicht Methanol, sondern Dimethylamin ab. Sowohl das Aza-hexatrien 180a als auch die Pyridine 182 und 183 sind luftempfindliche Öle. Die spektroskopischen Daten von 177-180a, 182 und 183 sind in Tabelle 37 wiedergegeben.

Die Signale der Dimethylaminogruppen im ^1H -NMR-Spektrum des 2,6-Bis-dimethylamino-3-methoxy-pyridins (183) fallen zusammen, trotz der verschiedenen benachbarten Substituenten. Die Signale der aromatischen Protonen von 182 und 183 sind durch eine weitere Donorgruppe zu höherem Feld verschoben als die analogen Signale der 2,6-disubstituierten Pyridine 174 und 175 (siehe Kapitel 6.2.). Besonders deutlich ist der Unterschied beim H-4-Proton.

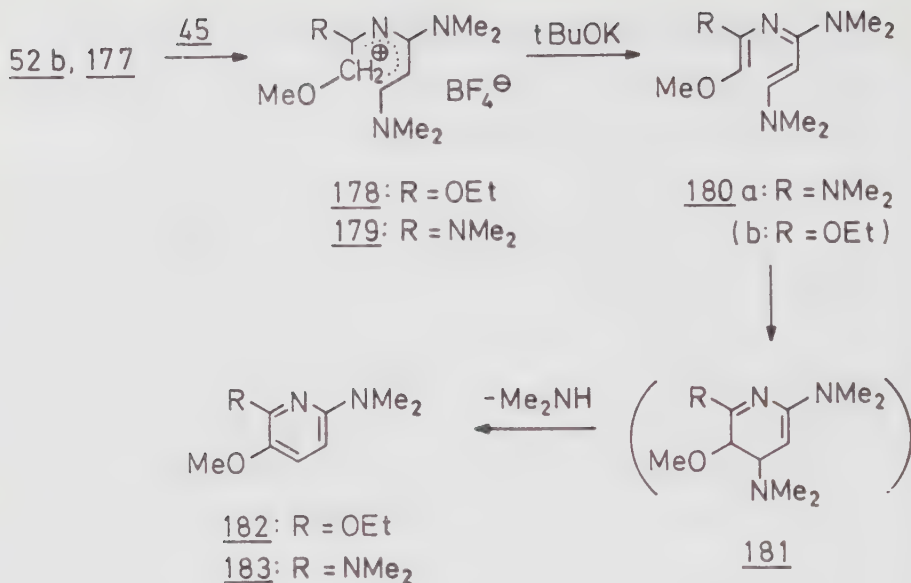


Tabelle 37 Spektroskopische Daten von 177-180a, 182 und 183

Verb.	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm ⁻¹)
177	2,20 (s; 3H; CH ₃) 3,10 (s; 9H; NCH ₃) 3,23 (s; 3H; NCH ₃) 3,36 (s; 3H; OCH ₃) 4,38 (s; 2H; CH ₂)	1610 1055 1085
178	1,36 (t; J=7Hz; 3H; OCH ₂ CH ₃) 3,01 (s; 6H; NCH ₃) 3,25 (m _C ; 9H; NCH ₃ , OCH ₃) 4,06 (s; 2H; CH ₂) 4,30 (q; J=7Hz; 2H; OCH ₂ CH ₃) 4,83 (d; J=12Hz; 1H; H-4) 7,21 (d; J=12Hz; 1H; H-5)	1675 1640 1060 (Film)

Tabelle 37 Fortsetzung

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr)/Film ν (cm^{-1})
<u>179</u>	3,00 (s; 3H; NCH_3) 3,15 (s; 15H; NCH_3) 3,30 (s; 3H; OCH_3) 4,03 (s; 2H; CH_2) 4,86 (d; $J=12\text{Hz}$; 1H; H-4) 7,10 (d; $J=12\text{Hz}$; 1H; H-5)	1645 1610 1575 1060
<u>180a</u>	2,95 (s; 6H; NCH_3) 3,10 (s; 12H; NCH_3) 3,45 (s; 3H; OCH_3) 4,72 (d; $J=12\text{Hz}$; 1H; H-5) 7,24 (s; 1H; H-1) 7,46 (d; $J=12\text{Hz}$; 1H; H-6)	1625 1585
<u>182</u>	1,40 (t; $J=7\text{Hz}$; 3H; OCH_2CH_3) 2,95 (s; 6H; NCH_3) 3,73 (s; 3H; OCH_3) 4,40 (q; $J=7\text{Hz}$; 2H; OCH_2CH_3) 5,86 (d; $J=8,5\text{Hz}$; 1H; H-3) 6,98 (d; $J=8,5\text{Hz}$; 1H; H-4)	1585 1495
<u>183</u>	2,96 (s; 12H; NCH_3) 3,73 (s; 3H; OCH_3) 5,90 (d; $J=8,5\text{Hz}$; 1H; H-5) 6,99 (d; $J=8,5\text{Hz}$; 1H; H-4)	1580 1485

6.4. Synthese des 2,4-Bis-dimethylamino-6-methyl-pyridins (187)

Durch Einwirkung von N,N-Dimethyl-acetamidacetal 37 auf das Salz 40 entsteht das Pentamethiniumsalz 184, das ohne weitere Reinigung mit Kalium-tert.-butylat umgesetzt wurde. Das Produkt, ein hellgelbes luftempfindliches Öl, wurde mit Hilfe der spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 38) als 2,4-Bis-dimethyl-amino-6-methyl-pyridin (187) identifiziert (Ausbeute 60%). Daraus ist zu schliessen, dass die Reaktion über das 2-Aza-hexatrien 185 verläuft, welches durch Cyclisierung 186 bildet. Die Eliminierung von Ethanol aus 186 führt zum Pyridin 187.

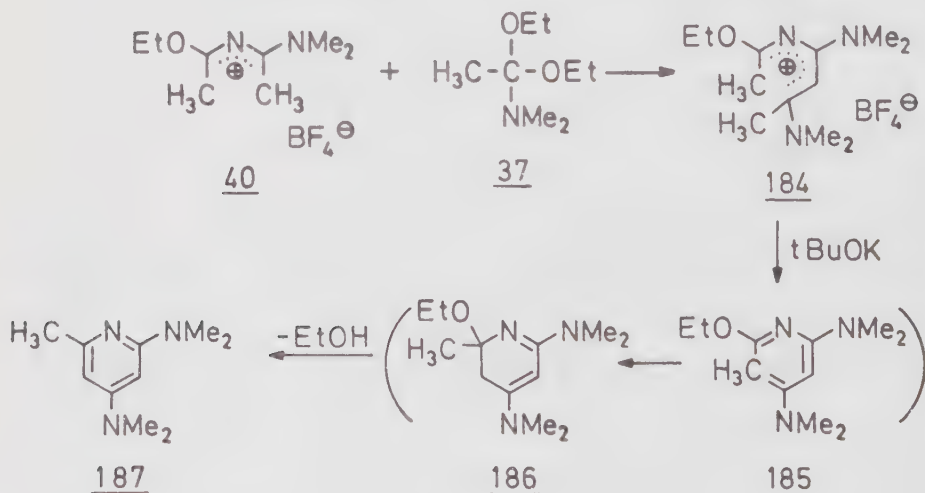
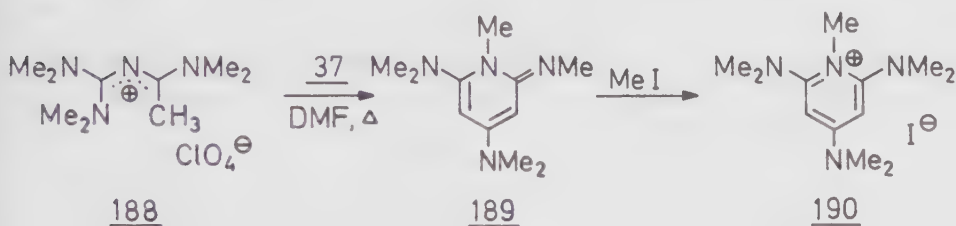


Tabelle 38 Spektroskopische Daten von 187

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})
2,34 (s; 3H; CH_3)	1605
2,93 (s; 6H; NCH_3)	1570
3,04 (s; 6H; NCH_3)	1505
5,47 (d; $J=2\text{Hz}$; 1H; H-3)	(Film)
5,86 (d; $J=2\text{Hz}$; 1H; H-5)	

6.5. 2,4,6-Tris-dimethylamino-pyridin (196)

R.Gompper und U.Heinemann²⁵⁾ setzten das 2-Aza-vinamidinium-salz 188²³⁾ mit N,N-Dimethylacetamid-diethylacetal (37) in Gegenwart von Dimethylformamid unter Erhitzen um. Es entstand aber nicht das Pyridin 196, sondern 4,6-Bis-dimethylamino-1-methyl-2-methylimino-1,2-dihydro-pyridin (189), das sich zum Salz 190 methylieren liess.



Werden die Vinamidiniumsalze 48 und 188a bei Raumtemperatur mit 37 stehen gelassen, so bilden sich nach einigen Tagen die Pentamethiniumsalze 191 bzw. 192, die ohne weitere Reinigung mit Base versetzt wurden. Beide Umsetzungen liefern das gleiche Endprodukt, ein hellgelbes Öl, dessen spektroskopische Daten auf das 2,4,6-Tris-dimethylamino-pyridin (196) hinweisen (siehe Tabelle 39). 196 entsteht aus dem Ethylthio-dihydropyridin 194 in 30% Ausbeute durch Eliminierung von Ethylmercaptan, während aus 195 Dimethylamin abgespalten wird (48% Ausbeute an 196). In der Reihe der hergestellten Pyridine ist 196 das instabilste; wegen seiner Oxidationsempfindlichkeit konnte keine Elementaranalyse erhalten werden. Aus der Methylierung von 196 wurde ein farbloses Pulver isoliert, dessen ¹H-NMR-Spektrum demjenigen des Salzes 190²²⁾ entspricht. Die Verbindung zersetzte sich jedoch beim Umkristallisieren und konnte ebenfalls nicht analysenrein erhalten werden.

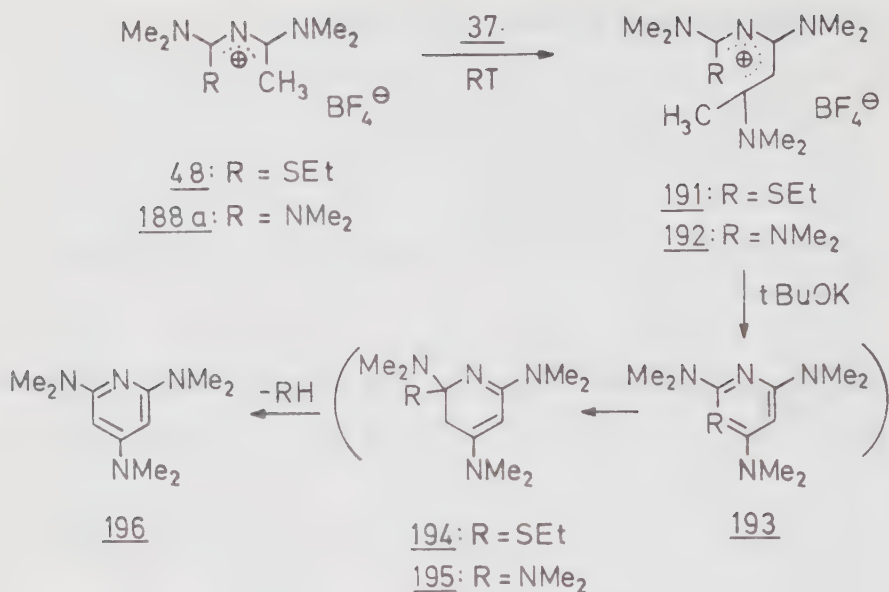


Tabelle 39 Spektroskopische Daten von 196

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr)/Film ν (cm^{-1})
2,88 (s; 9H; NCH_3) 2,97 (s; 9H; NCH_3) 5,12 (s; 2H; H-3, H-5)	1580

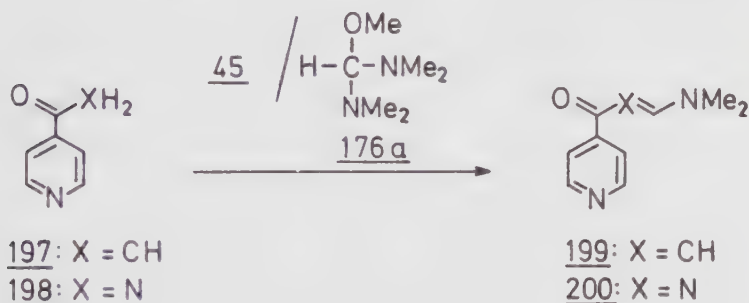
Das Signal der aromatischen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 196 ist durch die dritte Dimethylaminogruppe zu höherem Feld verschoben als das vergleichbare H-3-Signal (5,47 ppm) des 2,4-Bis-dimethylamino-6-methyl-pyridins (187) (siehe Tabelle 38). Der mit Hilfe des Inkrement-Systems berechnete Wert für die aromatischen Protonen von 196 ist 5,26 ppm.

7. 4-Pyridyl- und 1-Phenyl-cyaninsalze

7.1. Herstellung von 4-Pyridyl-cyaninsalzen

7.1.1. Synthese der Vorstufen

4-Acetylpyridin (197) und Isonicotinsäureamid (198) wurden von G.B.Bennett et al.¹⁶⁶⁾ sowie Y.-i Lin¹⁶⁷⁾ mit N,N-Dimethylformamidacetal 45 bzw. dem Aminoal 176a umgesetzt. Sowohl das Enaminon 199 als auch das Amidin 200 entstehen dabei in sehr guten Ausbeuten (80-96%). Spektroskopische Daten von 199 und 200 wurden nicht angegeben.



Aus der analogen Reaktion von 197 und 198 mit Acetamidacetal 37 gehen das Butenon 201 (gelbe Nadeln, Ausbeute 72%) und das Acetamidin 202 (hellgelbes Öl, Ausbeute 95%) hervor. In Tabelle 40 sind die spektroskopischen Daten von 199-202 zusammengestellt.

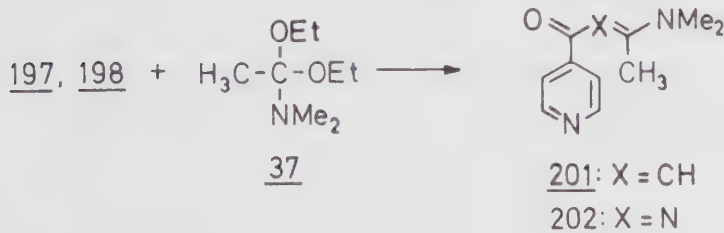


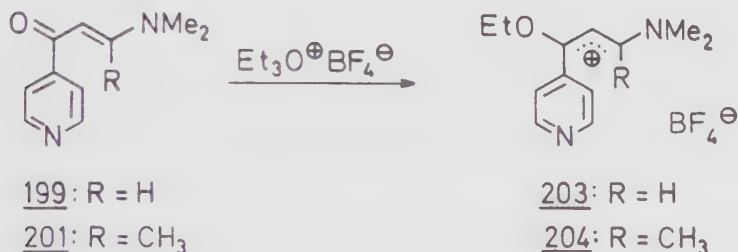
Tabelle 40 Spektroskopische Daten von 199-202

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm (lg ϵ))
<u>199</u>	2,90 (s; 3H; NCH_3) 3,10 (s; 3H; NCH_3) 5,54 (d; $J=12\text{Hz}$; 1H; H-2) 7,56 (m_c ; 2H; arom.H) 7,71 (d; $J=12\text{Hz}$; 1H; H-3) 8,56 (m_c ; 2H; arom.H)	1643 1593 1560 1525	347 (4,23) 227 (4,10)
<u>200</u>	3,28 (s; 6H; NCH_3) 8,09 (m_c ; 2H; arom.H) 8,71 (s; 1H; H-3) 8,77 (m_c ; 2H; arom.H)	1645 1615 1603 1555	285 (4,25)
<u>201</u>	2,64 (s; 3H; CH_3) 3,08 (s; 6H; NCH_3) 7,53 (s; 1H; H-2) 7,57 (m_c ; 2H; arom.H) 8,57 (m_c ; 2H; arom.H)	1603 1550 1528	344 (4,25)
<u>202</u>	2,35 (s; 3H; CH_3) 3,13 (s; 3H; NCH_3) 3,20 (s; 3H; NCH_3) 7,91 (m_c ; 2H; arom.H) 8,65 (m_c ; 2H; arom.H)	1620 1570 1500 (Film)	

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen die Signale der Pyridinprotonen sämtlicher Verbindungen 199-202 eine für β -substituierte Pyridine typische symmetrische Aufspaltung, die einem $\text{AA}'\text{BB}'$ -System entspricht¹⁶⁸⁾.

7.1.2. Alkylierung der Pyridinderivate 199-202

Die Enaminone 199 und 201 lassen sich mit Triäthylloxonium-tetrafluoroborat am Sauerstoff alkylieren. Dabei entstehen die Cyaninsalze 203 (glänzende rotbraune Nadeln) und 204, welches in glänzenden gelbbraunen Nadeln kristallisiert, in Ausbeuten von 88 bzw. 87%. Eine Alkylierung am Pyridin-Stickstoff wurde nicht beobachtet.



Ebenfalls nur am Sauerstoff werden die Amidine 200 und 202 mit Triäthylloxonium-tetrafluoroborat alkyliert. Die 2-Aza-cyaninsalze 205 und 206 fallen in Form hellgelber Nadeln an (Ausbeuten 87 und 85%). Tabelle 41 gibt die spektroskopischen Daten der Salze 203-206 wieder.

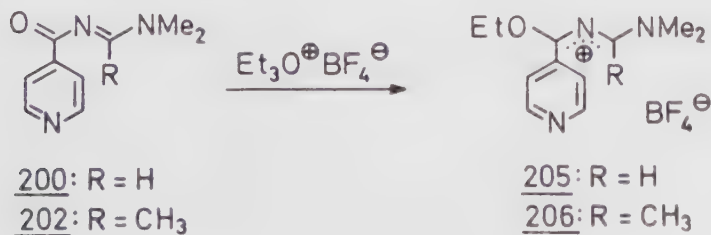


Tabelle 41 Spektroskopische Daten von 203-206

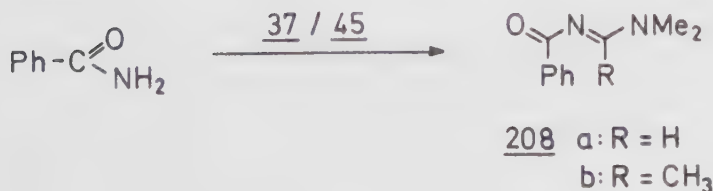
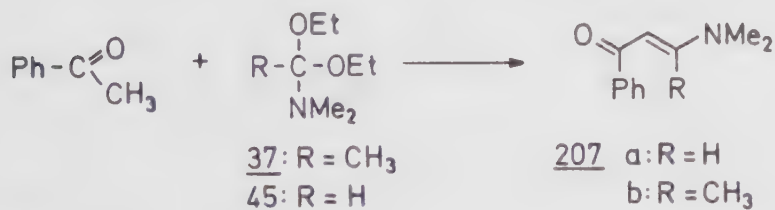
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm (lg ϵ))
<u>203</u>	1,63 (t; J=7,5 Hz; 3H; OCH_2CH_3) 3,05 (s; 3H; NCH_3) 3,27 (s; 3H; NCH_3) 4,70 (q; J=7,5 Hz; 2H; OCH_2CH_3) 5,84 (d; J=12 Hz; 1H; H-2) 7,87 (d; J=12 Hz; 1H; H-3) 8,33 (m_c ; 2H; arom.H) 9,04 (m_c ; 2H; arom.H)	1635 1580 1535 1080 1055 1030	420 276 (qualit.)
<u>204</u>	1,63 (t; J=7,5 Hz; 3H; OCH_2CH_3) 2,66 (s; 3H; CH_3) 3,17 (s; 6H; NCH_3) 4,68 (q; J=7,5 Hz; 2H; OCH_2CH_3) 5,61 (s; 1H; H-2) 8,26 (m_c ; 2H; arom.H) 9,01 (m_c ; 2H; arom.H)	1638 1603 1545 1085 1058 1035	418 (3,99) 277 (4,27) 227 (3,99)
<u>205</u>	1,63 (t; J=7 Hz; 3H; OCH_2CH_3) 3,23 (s; 3H; NCH_3) 3,30 (s; 3H; NCH_3) 4,17 (q; J=7 Hz; 2H; OCH_2CH_3) 8,55 (m_c ; 2H; arom.H) 8,66 (s; 1H; H-3) 9,10 (m_c ; 2H; arom.H)	1655 1605 1095 1055 1035	328 (3,98) 279 (3,78)s 271 (3,83) 236 (4,36)
<u>206</u>	1,63 (t; J=7 Hz; 3H; OCH_2CH_3) 2,40 (s; 3H; CH_3) 3,18 (s; 3H; NCH_3) 3,23 (s; 3H; NCH_3) 4,70 (q; J=7 Hz; 2H; OCH_2CH_3) 8,50 (m_c ; 2H; arom.H) 8,90 (m_c ; 2H; arom.H)	1635 1615 1585 1558 1055 1030	328 (3,81) 276 (3,61)s 267 (3,74) 237 (4,26)

Keines der Salze 203-206 liess sich mit Dimethylamin zum Vinamidiniumsalz umsetzen. Es fand kein Austausch der Ethoxygruppe durch Dimethylamin statt, nur ein Teil des Edukts wurde wieder isoliert. Im Fall der 2-Aza-cyaninsalze 205 und 206 konnte nicht einmal das Edukt zurückisoliert werden.

7.2. Synthese von 1-Phenylcyaninsalzen

Als Vergleichsverbindungen für die 4-Pyridyl-cyaninsalze 203-206, deren Redox Eigenschaften mittels cyclischer Voltammetrie (Kapitel 7.3.) untersucht wurden, sind die entsprechenden 1-Phenylcyaninsalze hergestellt worden. Die Synthese verlief analog derjenigen von 203-206.

Aus der Umsetzung von Acetophenon mit Amidacetalen gehen das 3-Dimethylamino-1-phenyl-2-propenon (207a)^{18,169}) sowie das Butenon 207b¹⁷⁰) hervor. Durch die Reaktion von Benzamid mit Amidacetalen entstehen die N,N-Dimethyl-N'-benzoyl-amidine 208a¹⁷¹) und 208b¹⁷²).



Die Alkylierung der Enaminone 207 und Amidine 208 mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat liefert die Ethoxy-cyaninsalze 209 und 210 in guten Ausbeuten. Das Salz 209a wurde als Perchlorat bereits von Z.Arnold und A.Holý¹⁷³⁾ durch Formylierung des Acetophenon-diethylketals synthetisiert. 209b und 210b kristallisieren in Form von farblosen Nadeln, 210a ist ein hellgelbes Öl. Die spektroskopischen Daten von 209 und 210 sind in Tabelle 42 aufgeführt.

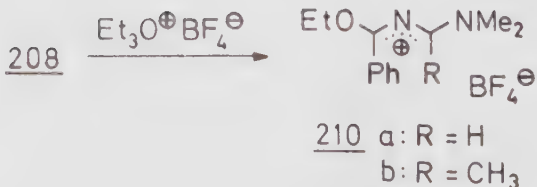
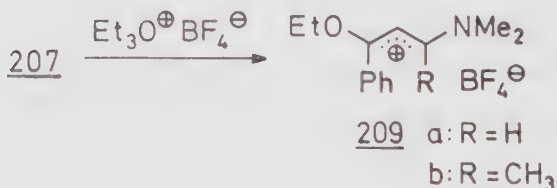


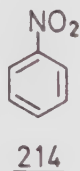
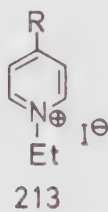
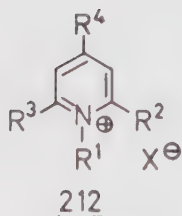
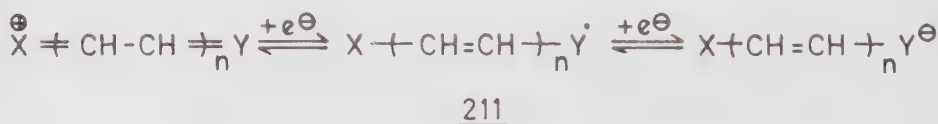
Tabelle 42 Spektroskopische Daten von 209 und 210

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	IR (KBr) ν (cm^{-1})	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm (lg ϵ))
<u>209a</u>	1,46 (t; J=7Hz; 3H; OCH_2CH_3) 3,41 (s; 6H; NCH_3) 4,36 (q; J=7Hz; 2H; OCH_2CH_3) 5,95 (d; J=11Hz; 1H; H-2) 7,45 (s; 5H; Phenyl-H) 7,66 (d; J=11Hz; 1H; H-3)	1654 1652 1583 1560 1124 1084 1036	311 (4,58) 261 (4,07) 232 (4,07)
<u>209b</u>	1,32 (t; J=7Hz; 3H; OCH_2CH_3) 2,52 (s; 3H; CH_3) 3,53 (s; 3H; NCH_3) 3,66 (s; 3H; NCH_3) 4,03 (q; J=7Hz; 2H; OCH_2CH_3) 4,70 (s; 1H; H-2) 7,50 (m_c ; 3H; Phenyl-H) 7,93 (m_c ; 2H; Phenyl-H)	1660 1623 1506 1124 1084 1064	
<u>210a</u>	1,46 (t; J=7Hz; 3H; OCH_2CH_3) 3,38 (s; 3H; NCH_3) 3,43 (s; 3H; NCH_3) 4,56 (q; J=7Hz; 2H; OCH_2CH_3) 7,53 (m_c ; 3H; Phenyl-H) 7,96 (m_c ; 2H; Phenyl-H) 8,56 (s; 1H; H-3)	1670 1600 1565 1065 (Film)	
<u>210b</u>	1,46 (t; J=7Hz; 3H; OCH_2CH_3) 2,26 (s; 3H; CH_3) 3,41 (s; 3H; NCH_3) 3,53 (s; 3H; NCH_3) 4,50 (q; J=7Hz; 2H; OCH_2CH_3) 7,61 (s; 5H; Phenyl-H)	1675 1640 1120 1080 1035	259 (3,69)

7.3. Cyclische Voltammetrie¹⁷⁴⁻⁶⁾ von 203-206, 209 und 210

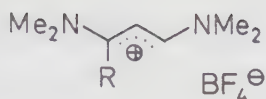
7.3.1. Literaturübersicht

Zweistufige Redoxsysteme¹⁷⁷⁾ der allgemeinen Struktur 211 entsprechen dem 4-substituierten Pyridinsystem 212¹⁷⁸⁾. E.M.Kosower et al.¹⁷⁹⁻¹⁸¹⁾ stellten die Pyridiniumsalze 213 her. Die Redoxpotentiale von 213 zeigen, dass die Reduktion der 4-substituierten Pyridiniumsalze um so leichter erfolgt, je elektronegativer der Substituent ist. Nitrobenzol (214) und dessen Derivate wurden von H.Geske et al.^{182,183)} hinsichtlich der Redoxpotentiale untersucht.


$$E_1 = -1,15V$$
$$E_2 = -1,90V$$
$$R^1 = \text{Me, Et}; R^2, R^3 = \text{CN, Me}$$
$$R^4 = \text{CO}_2\text{Me, CN}; X = \text{BF}_4, \text{I}$$

$R=CONH_2: E = -1,06V$
 $R=CO_2Me: E = -0,93V$
 $R=CN: E_1 = -0,87V$
 $E_2 = -1,16V$

E. Bacher¹⁸⁴⁾ bestimmte die Reduktionspotentiale einer Reihe von Vinamidiniumsalzen wie z.B. 215-217 mittels cyclischer Voltammetrie.



215: R = CN; E = -1,01V

216: R = CO₂Et; E = -1,31V

217: R = Cl; E = -1,42V

7.3.2. Elektrochemische Untersuchung

Mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie wurden die Cyaninsalze 203-206, 209 und 210 reduziert. Alle Messungen erfolgten in einer 0,01 molaren Lösung der Verbindung in Acetonitril/0,1 M Tetraethylammonium-tetrafluoroborat. Als Arbeitselektrode wurde Platin, als Vergleichselektrode Silber/Silberchlorid verwendet. Sämtliche 4-Pyridyl-salze 203-206 zeigen eine zweistufige reversible Reduktion. Dagegen ist bei den phenylsubstituierten Salzen 209 und 210 jeweils eine einstufige irreversible Reduktion zu beobachten. In Tabelle 43 sind die Reduktionspotentiale der gemessenen Salze zusammengestellt.

Die Unterschiede der Reduktionspotentiale der 4-Pyridyl-cyaninsalze sind gering, sie zeigen aber, dass die erste Reduktionsstufe der 2-Aza-cyaninsalze 205 und 206 bei positiveren Werten liegt. Deren Reduktion erfolgt also leichter als bei den Salzen 203 und 204. Die 1-Methyl-cyaninsalze 204 und 206 wiederum sind schwerer zu reduzieren als 203 bzw. 205, was auf den Donoreffekt der Methylgruppe zurückzuführen ist.

Die Reduktionspotentiale der 4-Pyridyl-salze 203-206 unterscheiden sich untereinander viel geringer als gegenüber den entsprechenden phenylsubstituierten Salzen 209 und 210. Daraus folgt, dass das Redoxverhalten der 4-Pyridyl-cyaninsalze 203-206 entscheidend vom Pyridinsubstituenten bestimmt wird, während sich die Phenyl-cyaninsalze 209 und 210 analog den Vinamidiniumsalzen 215-217¹⁸⁴⁾ (Kapitel 7.3.1.) verhalten.

Abbildung 11 gibt die Cyclovoltammogramme des 4-Pyridyl-salzes 203 und des Phenyl-cyaninsalzes 209a wieder.

Abbildung 11

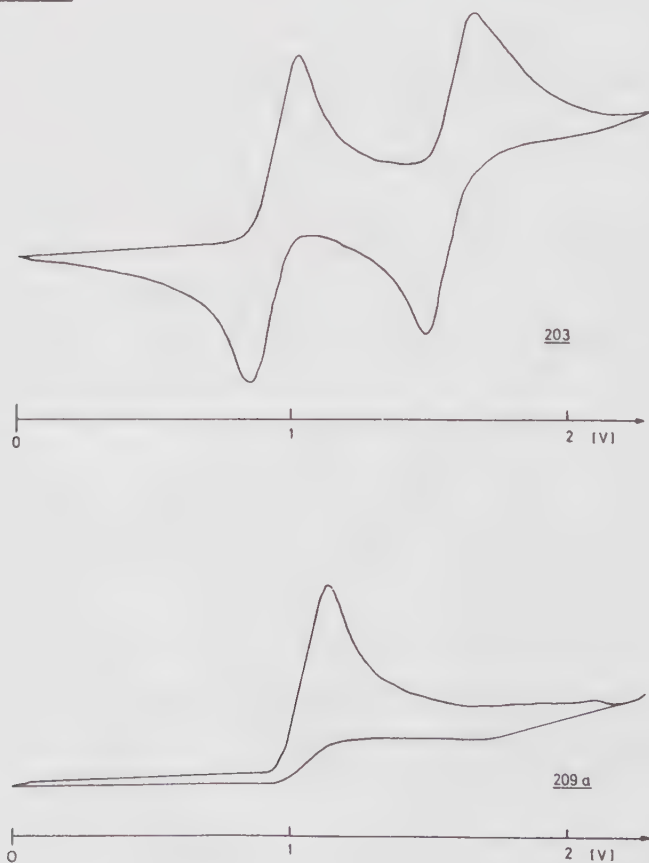
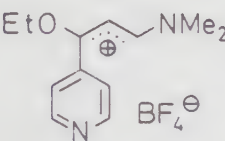
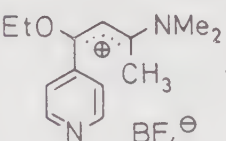
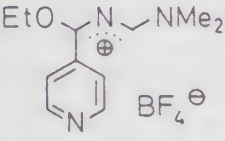
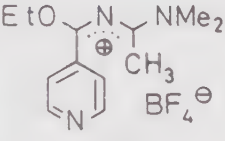
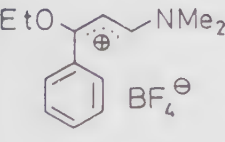
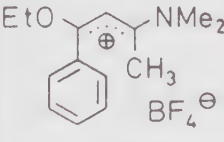
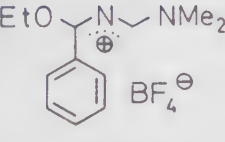
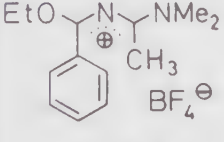


Tabelle 43 Reduktionspotentiale von 203-206,209 und 210 in (V)

 <u>203</u>	E_1 E_2 -0,95 -1,50
 <u>204</u>	E_1 E_2 -1,00 -1,55
 <u>205</u>	-0,92 -1,56
 <u>206</u>	-0,99 -1,65
 <u>209a</u>	-1,16
 <u>209b</u>	-1,23
 <u>210a</u>	-1,10
 <u>210b</u>	-1,31

C) Experimenteller Teil

Verwendete Geräte

¹H-NMR-Spektrometer EM 360 und A 60 (Varian)

¹³C-NMR-Spektrometer WP 80 (Bruker)

Alle NMR-Spektren wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard gemessen.

IR-Spektralphotometer 125 und 157 für Routinemessungen (Perkin Elmer)

UV-Spektrometer DMR 10 (Zeiss)

Fluoreszenz-Spektrometer 3000 (Perkin Elmer)

Massenspektrometer MS 902 (AEI)

Cyclisches Voltammeter CV-1B (Bioanalytical Systems Inc.)

Schmelzpunktmessgerät SMP-20 (Büchi); die Schmelzpunkte wurden in Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

Allgemeine experimentelle Hinweise

Alle Versuche mit feuchtigkeits- und luftempfindlichen Substanzen wurden in zuvor ausgeheizten Geräten unter Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Standardvorschriften¹⁸⁵⁾ absolutiert.

Für säulenchromatographische Trennungen wurde "Kieselgel zur Säulenchromatographie 63-200 µm" (Woelm), für dünnschichtchromatographische Untersuchungen DC-Alurolle, Kieselgel 60 F 254 (Merck) verwendet.

Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

1) 1,3-Dimethyl-3-methoxy-N,N-diethyl-2-propen-iminium-methylsulfat (16b)

Zu 15,5 g (0,1 mol) 15b in 50 ml Methylenchlorid wurden langsam bei Raumtemp. 13,8 g (0,11 mol) Dimethylsulfat getropft. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich dabei leicht; es wurde noch 1 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurde der ölige Rückstand dreimal mit Ether ausgeschüttelt. Ausb. 28,1 g (98%); rotbraunes Öl.

2) 3-Diethylamino-1,3-dimethyl-N,N-dimethyl-2-propen-iminium-methylsulfat (17b)

Eine Lösung von 11g (40 mmol) 16b in 50 ml Methylenchlorid wurde unter Eiskühlung mit 2,7 g (60 mmol) Dimethylamin, in 10 ml Methylenchlorid gelöst, versetzt. Nach 5stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel im Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit Ether ausgeschüttelt. Ausb. 11,4 g (97%); rotbraunes Öl.

3) 1,3-Dimethyl-3-ethoxy-N,N-dimethyl-2-propen-iminium-tetrafluoroborat (18a)

Die Lösung von 9,95 g (50 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 100 ml Methylenchlorid wurde zu einer Lösung von 6,36 g (50 mmol) 15a in 50 ml Methylenchlorid getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. kristallisierte der Rückstand, er wurde aus i-Propanol/Ether umgefällt. Ausb. 11,5 g (95%); farblose Kristalle, Schmp. 64-66°C.

4) 1,3-Dimethyl-3-ethoxy-N,N-diethyl-2-propen-iminium-tetrafluoroborat (18b)

Wie unter 3) beschrieben aus 1,55 g (10 mmol) 15b und 1,89 g (10 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 30 ml Methylenchlorid. Das ölige Produkt wurde mit Ether ausgeschüttelt. Ausb. 2,6 g (96%); rotbraunes Öl.

5) 3-Diethylamino-1,3-dimethyl-N,N-diethyl-2-propen-iminium-methylsulfat (19)

2,6 ml (25 mmol) Diethylamin wurden zu einer Lösung von 5,63 g (20 mmol) 16b in 50 ml Methylenchlorid unter Kühlung auf 0°C gegeben. Es wurde 1 d bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vak. entfernt und der Rückstand durch Ausschütteln mit Ether gereinigt. Ausb. 6,3 g (98%); rotbraunes Öl.

6) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der 1,3-Pentadiene 21 und 22

Das Cyaninsalz wurde in absol. THF unter Stickstoff aufgeschlämmt und mit einer Lösung von Kalium-tert.-butylat in THF unter Eiskühlung versetzt. Nach Zugabe der Base löste sich das Cyaninsalz auf und nach wenigen Minuten fiel ein Niederschlag aus, der nach 2-3stdg. Rühren bei Raumtemp. abgefrittet wurde. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand im Vak. destilliert. Um analysenreine Butadiene zu erhalten, war mehrfache Destillation nötig. Die Butadiene wurden wegen ihrer Luftempfindlichkeit unter Stickstoff aufbewahrt.

Bei Verwendung von Natriumhydrid oder Kaliumcarbonat als Base erfolgte die Zugabe zum Cyaninsalz bei Raumtemperatur.

7) 2-Dimethylamino-4-methoxy-1,3-pentadien (21a)

Wie unter 6) beschrieben aus 5,06 g (20 mmol) 16a und 2,9 g (25 mmol) Kalium-tert.-butylat in 50 ml THF. Ausb. 2,63 g (93%). Hellgelbes Öl, Sdp. 71-74°C/15 mbar.

$C_8H_{15}NO$	Ber.	C 68,04	H 10,71	N 9,92
(141,2)	Gef.	C 68,07	H 10,80	N 9,87

8) 2-Diethylamino-4-methoxy-1,3-pentadien (21b)

Wie unter 6) beschrieben aus 5,63 g (20 mmol) 16b und 2,47 g (22 mmol) Kalium-tert.butylat in 50 ml THF. Ausb. 2,2 g (60%). Hellgelbes Öl, Sdp. 90-95°C/15 mbar.

$C_{10}H_{19}NO$	Ber.	C 70,95	H 11,31	N 8,27
(169,2)	Gef.	C 70,54	H 11,18	N 8,21

9) 2-Dimethylamino-4-ethoxy-1,3-pentadien (21c)

Wie unter 6) beschrieben aus 4,86 g (20 mmol) 18a und 2,47 g (22 mmol) Kalium-tert.-butylat in 50 ml THF. Ausb. 2,36 g (76%). Hellgelbes Öl, Sdp. 95°C/15 mbar.

$C_9H_{17}NO$	Ber.	C 69,63	H 11,04	N 9,02
(155,2)	Gef.	C 68,69	H 11,18	N 9,05

10) 2-Diethylamino-4-ethoxy-1,3-pentadien (21d)

Wie unter 6) beschrieben aus 10,8 g (40 mmol) 18b und 5,04 g (45 mmol) Kalium-tert.-butylat in 100 ml THF. Ausb. 4,57 g (68%). Hellgelbes Öl, Sdp. 63°C/0,15 mbar. Ausb. 2,36 g (35%) bei Verwendung von Kaliumcarbonat als Base.

$C_{11}H_{21}NO$	Ber.	C 72,08	H 11,55	N 7,64
(183,3)	Gef.	C 71,98	H 11,41	N 7,93

11) 2-Diethylamino-4-dimethylamino-1,3-pentadien (22b)

Wie unter 6) beschrieben aus 5,88 g (20 mmol) 17b und 2,47 g (22 mmol) Kalium-tert.-butylat in 50 ml THF. Ausb. 1,4 g (38,4%). Dunkelgelbes Öl, Sdp. 80°C/15 mbar.

12) 2,4-Bis-diethylamino-1,3-pentadien (22c)

Wie unter 6) beschrieben aus 16,12 g (50 mmol) 19 und 5,83 g (52 mmol) Kalium-tert.-butylat in 100 ml THF. Ausb. 6,72 g (64%). Gelbes Öl, Sdp. 87°C/0,15 mbar.

$C_{13}H_{26}N_2$	Ber. C 74,23 H 12,46 N 13,32
(210,3)	Gef. C 74,56 H 12,33 N 13,19

13) 1,1-Dimethoxy-4-dimethylamino-3-buten-2-thion (25)

1,8 g (10 mmol) 23 wurden in 50 ml Toluol gelöst und mit 2,1 g (5 mmol) 24 versetzt. Die Reaktionslösung wurde 1 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand mit Ether an Kieselgel chromatographiert. Aus der 2. Fraktion wurde nach Entfernen des Ethers ein orangegelbes Öl erhalten, das sich beim Destillieren zersetzte. Ausb. 0,95 g (50%). Orangegelbes Öl.

MS (70 eV): m/e = 191 (5%, $M^+ + 2$), 189 (30%, M^+), 114 (97%, $M^+ - CH(OCH_3)_2$), 98 (100%)

14) 3-Dimethoxymethyl-3-ethylthio-N,N-dimethyl-2-propen-iminium-tetrafluoroborat (26)

Wie unter 3) beschrieben aus 0,55 g (3 mmol) 25 und 0,56 g (3 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 20 ml Methylenchlorid. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand mit Ether ausgeschüttelt. Ausb. 0,85 g (93%). Rotbraunes Öl.

15) N,N-Dimethyl-N'-acetyl-acetamidin (38)

6 g (0,1 mol) Acetamid wurden in 100 ml wasserfreiem Methylenchlorid aufgeschlämmt und mit 16,1 g (0,1 mol) 37 versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 d bei Raumtemp. gerührt, bis sich eine klare Lösung bildete. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde im Vak. destilliert. Ausb. 12,3 g (96%). Hellgelbes luftempfindliches Öl, Sdp. 80°C/0,15 mbar.

$C_6H_{12}N_2O$	Ber. C 56,22 H 9,43 N 21,85
(128,1)	Gef. C 55,93 H 9,37 N 21,92

16) N,N-Dimethyl-N'-thioacetyl-acetamidin (39)

Wie unter 15) beschrieben aus 3,75 (50 mmol) Thioacetamid und 8,05 g (50 mmol) 37 in 50 ml Methylenchlorid. Das nach Destillation des Rückstands erhaltene orangegelbe Öl (Sdp. 122°C/0,15 mbar) kristallisierte nach kurzer Zeit. Ausb. 5,4 g (75%), gelbe Nadeln (aus Cyclohexan), Schmp. 48°C.

$C_6H_{12}N_2S$	Ber. C 49,96 H 8,38 N 19,42 S 22,22
(144,2)	Gef. C 49,62 H 8,28 N 19,37 S 22,33

17) 2-Aza-1,3-dimethyl-3-ethoxy-N,N-dimethyl-2-propen-iminium-tetrafluoroborat (40)

Wie unter 3) beschrieben aus 8,9 g (70 mmol) 38 und 13,3 g (70 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat. Der ölige Rückstand wurde mit Ether ausgeschüttelt. Ausb. 16,8 g (98%), gelbes Öl.

18) 2-Aza-1,3-dimethyl-3-dimethylamino-N,N-dimethyl-2-propen-iminium-tetrafluoroborat (34a)

Zu einer Lösung von 2,44 g (10 mmol) 40 in 30 ml Methylenchlorid wurde unter Kühlung auf 0°C eine Lösung von 2,25 ml (50 mmol)

flüssigem Dimethylamin in 10 ml Methylenchlorid rasch zugetropft und 1 h bei 0°C gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand aus i-Propanol umkristallisiert. Ausb. 2 g (83%), farblose Nadeln, Schmp. 146°C (Lit.²³⁾ Perchlorat : Schmp. 185-187°C).

19) 2-Aza-3-diäthylamino-1,3-dimethyl-N,N-dimethyl-2-propen-iminium-tetrafluoroborat (41)

Wie unter 18) beschrieben aus 2,44 g (10 mmol) 40 und 2 ml (20 mmol) Diethylamin. Ausb. 2,1 g (78%), farblose Blättchen (aus i-Propanol/Ether), Schmp. 58°C.

$C_{10}H_{22}N_3BF_4$	Ber. C 44,30 H 8,17 N 15,49
(271,1)	Gef. C 43,86 H 8,09 N 15,26

20) 2-Aza-1,3-dimethyl-3-ethylthio-N,N-dimethyl-2-propen-iminium-tetrafluoroborat (42)

Wie unter 3) beschrieben aus 2,9 g (20 mmol) 39 und 3,8 g (20 mmol) Triäthylxonium-tetrafluoroborat. Der Rückstand wurde durch Ausschütteln mit Ether gereinigt. Ausb. 4,9 g (94%), orangegelbes Öl.

21) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 2-Azabutadienen

Zu einer Suspension des 2-Azacyaninsalzes in wasserfreiem THF wurde eine Lösung von Kalium-tert.-butylat in THF bei Raumtemp. getropft. Dabei erwärmte sich das Reaktionsgemisch leicht. Das Salz löste sich bei der Zugabe von Base auf und es fiel innerhalb weniger Minuten ein Niederschlag aus, der nach 24stdg.

Rühren bei Raumtemp. abgefrittet wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand, ebenfalls im Vak., destilliert. Analysenrein waren die 2-Azabutadiene meist erst nach wiederholter Destillation. Wegen ihrer Oxidationsempfindlichkeit wurden alle 2-Azabutadiene unter Stickstoff aufbewahrt.

22) 2-Aza-1,3-bis-dimethylamino-1-methyl-butadien (43a)

Wie unter 21) beschrieben aus 1 g (4,1 mmol) 34a und 0,56 g (5 mmol) Kalium-tert.-butylat in 50 ml THF. Der Rückstand wurde im Kugelrohrföfen destilliert. Ausb. 0,45 g (58%), hellgelbes Öl, Sdp. 60°C/0,15 mbar. Es konnte keine Elementaranalyse erhalten werden, da sich das Produkt selbst unter Stickstoff innerhalb weniger Minuten bräunlich verfärbte.
(Lit.⁷⁵⁾ Sdp. 58°C/0,7 mbar).

23) 2-Aza-3-diethylamino-1-dimethylamino-1-methyl-butadien (43b)

Wie unter 21) beschrieben aus 1,35 g (5 mmol) 41 und 0,67 g (6 mmol) Kalium-tert.-butylat in 60 ml THF. Ausb. 0,48 g (52%), gelbes Öl, Sdp. 90°C/0,15 mbar (Kugelrohrdestillation). Es konnte wie unter 22) keine Elementaranalyse vom Produkt erhalten werden.

24) 2-Aza-3-dimethylamino-1-ethoxy-1-methyl-butadien (44a)

Wie unter 21) beschrieben aus 6,2 g (25,4 mmol) 40 und 3,1 g (28 mmol) Kalium-tert.-butylat in 100 ml THF. Ausb. 2,9 g (74%), farbloses Öl, Sdp. 64°C/0,15 mbar.

$C_8H_{16}N_2O$	Ber.	C 61,50	H 10,32	N 17,93
(156,2)	Gef.	C 61,37	H 10,44	N 17,94

25) 2-Aza-3-dimethylamino-1-ethylthio-1-methyl-butadien (44b)

Wie unter 21) beschrieben aus 5 g (19 mmol) 42 und 2,26 g (20 mmol) Kalium-tert.-butylat in 100 ml THF. Ausb. 2,6 g (82%), hellgelbes Öl, Sdp. 81°C/0,15 mbar. Ausb. 1,1 g (34%) bei Verwendung von Kaliumcarbonat als Base.

$C_8H_{16}N_2S$ Ber. C 55,77 H 9,36 N 16,26 S 18,61

(172,2) Gef. C 56,89 H 9,17 N 16,37 S 18,98

MS (70 eV, 80-100°C) : m/e = 174 (2%, $M^+ + 2$), 172 (33%, M^+), 111 (55%, $M - SCH_2CH_3$), 68 (100%, $C \equiv CNMe_2$).

26) N,N-Dimethyl-N²-ethyliden(1-dimethylamino)thioharnstoff (47)

Wie unter 15) beschrieben aus 2,1 g (20 mmol) N,N-Dimethylthioharnstoff und 3,22 g (20 mmol) 37 in 50 ml Methylenchlorid. Nach Destillation im Vak. bei 180°C/0,15 mbar (Kugelrohrföfen) wurde ein gelbes Öl erhalten, das nach einigen Stunden kristallisierte. Ausb. 3,18 g (92%), farblose Nadeln, Schmp. 87°C (aus Cyclohexan).

$C_7H_{15}N_3S$ Ber. C 48,52 H 8,72 N 24,25 S 18,50

(173,2) Gef. C 48,66 H 8,72 N 24,31 S 18,50

27) 2-Aza-3-dimethylamino-1-ethylthio-3-methyl-N,N-dimethyl-2-propeniminium-tetrafluoroborat (48)

Wie unter 3) beschrieben aus 0,86 g (5 mmol) 47 und 0,95 g (5 mmol) Triäthylloxonium-tetrafluoroborat in 20 ml Methylenchlorid. Der Rückstand wurde mit Ether ausgeschüttelt. Ausb. 1,4 g (97%), gelbes Öl.

28) 2-Aza-1,3-bis-dimethylamino-1-ethylthio-butadien (49)

Wie unter 21) beschrieben aus 1,44 g (5 mmol) 48 und 0,67 g (6 mmol) Kalium-tert.-butylat in 30 ml THF. Es konnte wegen der Oxidationsempfindlichkeit des Produkts keine Elementaranalyse erhalten werden. Ausb. 0,42 g (42%), hellgelbes Öl, Sdp. 100°C/0,15 mbar (Kugelrohrföfen).

29) N,N-Dimethyl-N'-methoxyacetyl-formamidin (51a)

Wie unter 15) beschrieben aus 1,8 g (20 mmol) Methoxyacetamid und 6 g (40 mmol) 45 in 50 ml Methylenchlorid. Ausb. 2,7 g (94%), hellgelbes luftempfindliches Öl, Sdp. 112°C/0,15 mbar.

$C_6H_{12}N_2O_2$	Ber. C 49,98 H 8,38 N 19,43
(144,1)	Gef. C 50,12 H 8,41 N 19,56

30) N,N-Dimethyl-N'-methoxyacetyl-acetamidin (51b)

Wie unter 15) beschrieben aus 6 g (67,4 mmol) Methoxyacetamid und 10,8 g (67,4 mmol) 37 in 100 ml Methylenchlorid. Ausb. 10,5 g (98%), hellgelbes luftempfindliches Öl, Sdp. 117°C/0,15 mbar.

$C_7H_{14}N_2O_2$	Ber. C 53,14 H 8,92 N 17,70
(158,2)	Gef. C 53,56 H 8,94 N 17,81

31) 2-Aza-3-ethoxy-3-methoxymethyl-N,N-dimethyl-2-propen-iminium-tetrafluoroborat (52a)

Wie unter 3) beschrieben aus 2,9 g (20 mmol) 51a und 3,8 g (20 mmol) Triäthylxonium-tetrafluoroborat in 50 ml Methylenchlorid. Der Rückstand wurde durch Ausschütteln mit Ether gereinigt. Ausb. 4,95 g (95%), hellgelbes Öl.

32) 2-Aza-3-ethoxy-3-methoxymethyl-1-methyl-N,N-dimethyl-2-propen-iminium-tetrafluoroborat (52b)

Wie unter 3) beschrieben aus 2,37 g (15 mmol) 51b und 2,85 g (15 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 40 ml Methylenchlorid. Der Rückstand kristallisierte nach Abdestillieren des Lösungsmittels. Ausb. 3,7 g (90%), farblose Nadeln (aus i-Propanol), Schmp. 58°C.

$C_9H_{19}N_2O_2BF_4$	Ber. C 39,44 H 6,98 N 10,22
(274)	Gef. C 40,04 H 6,94 N 10,25

33) 2-Aza-1-dimethylamino-3-ethoxy-4-methoxy-butadien (53a)

Wie unter 21) beschrieben aus 1,58 g (6 mmol) 52a und 0,68 g (6,1 mmol) Kalium-tert.-butylat in 60 ml THF. Das Produkt verfärbte sich innerhalb weniger Minuten auch unter Stickstoff. Es konnte keine richtige Elementaranalyse erhalten werden. Ausb. 0,4 g (40%), gelbes Öl, Sdp. 73°C/0,15 mbar.

$C_8H_{16}N_2O_2$	Ber. C 55,79 H 9,36 N 16,26
(172,2)	Gef. C 54,72 H 9,84 N 14,20

34) 2-Aza-1-dimethylamino-3-ethoxy-4-methoxy-1-methyl-butadien (53b)

Wie unter 21) beschrieben aus 1,37 g (5 mmol) 52b und 0,67 g (6 mmol) Kalium-tert.-butylat in 60 ml THF. Ausb. 0,7 g (75%), hellgelbes Öl, Sdp. 75°C/0,15 mbar.

$C_9H_{18}N_2O_2$	Ber. C 58,04 H 9,74 N 15,04
(186,2)	Gef. C 58,45 H 9,81 N 15,18

35) N,N-Dimethyl-N'-diethoxyacetyl-formamidin (55a)

Wie unter 15) beschrieben aus 1 g (7 mmol) Diethoxyacetamid und 2,2 g (15 mmol) 45 in 50 ml Methylenchlorid. Ausb. 1,3 g (92%), hellgelbes luftempfindliches Öl, Sdp. 123°C/0,15 mbar.

$C_9H_{18}N_2O_3$	Ber.	C 53,45	H 8,97	N 13,85
(202)	Gef.	C 53,84	H 8,96	N 13,63

36) N,N-Dimethyl-N'-diethoxyacetyl-acetamidin (55b)

Wie unter 15) beschrieben aus 0,5 g (3,4 mmol) Diethoxyacetamid und 1,1 g (6,8 mmol) 37 in 30 ml Methylenchlorid. Ausb. 0,6 g (82%), hellgelbes luftempfindliches Öl, Sdp. 102°C/0,15 mbar.

$C_{10}H_{20}N_2O_3$	Ber.	C 55,53	H 9,32	N 12,95
(216,2)	Gef.	C 55,86	H 9,27	N 12,75

37) 2-Aza-3-diethoxymethyl-3-ethoxy-N,N-dimethyl-2-propen-iminium-tetrafluoroborat (56a)

Wie unter 3) beschrieben aus 1,3 g (6,5 mmol) 55a und 1,23 g (6,5 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 30 ml Methylenchlorid. Der Rückstand wurde durch Ausschütteln mit Ether gereinigt. Ausb. 1,96 g (95%), gelbes Öl.

38) 2-Aza-3-diethoxymethyl-3-ethoxy-1-methyl-N,N-dimethyl-2-propen-iminium-tetrafluoroborat (56b)

Wie unter 3) beschrieben aus 0,65 g (3 mmol) 55b und 0,57 g (3 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 20 ml Methylenchlorid. Die Reinigung des Produkts erfolgte durch Ausschütteln mit Ether. Ausb. 0,91 g (92%), hellgelbes Öl.

39) 2-Aza-1-dimethylamino-3,4,4-triethoxy-butadien (57a)

1 g (3,1 mmol) 56a wurde portionsweise in eine Suspension von 0,08 g (3,3 mmol) Natriumhydrid in 30 ml siedendem THF gegeben (N_2 -Atmosphäre). Nach beendeter Zugabe wurde das Gemisch noch 30 min unter Rückfluss erhitzt und anschliessend das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Ether digeriert und die Etherlösung vom Unlöslichen abgefrittet. Das Lösungsmittel wurde im Vak. entfernt und der Rückstand im Kugelrohrföfen destilliert. Ausb. 0,41 g (59%), hellgelbes Öl, Sdp. $130^{\circ}C/0,15$ mbar. Es konnte keine Elementaranalyse des Diens erhalten werden, da das Produkt mit 55a verunreinigt war und wegen des geringen Unterschieds der Siedepunkte destillativ nicht abgetrennt werden konnte.

40) 2-Aza-1-dimethylamino-1-methyl-3,4,4-triethoxy-butadien (57b)

Wie unter 39) beschrieben aus 0,5 g (2,3 mmol) 56b und 0,06 g (2,5 mmol) Natriumhydrid in 20 ml THF. Ausb. 0,28 g (46%), hellgelbes Öl, Sdp. $110^{\circ}C/0,15$ mbar. Das Produkt war ebenfalls mit 55b verunreinigt und konnte nicht analysenrein erhalten werden.

41) N,N-Dimethyl-N'-2,2-dimethoxyethyl-formamidin (58)

2,1 g (20 mmol) 2,2-Dimethoxyethylamin wurden in 30 ml wasserfreiem THF gelöst und mit 3 g (20 mmol) 45 versetzt (N_2 -Atmosphäre). Es wurde 1 d bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel im Vak. entfernt und der Rückstand ebenfalls im Vak. destilliert. Ausb. 2,75 g (86%), farbloses Öl, Sdp. $96^{\circ}C/15$ mbar bzw. $50^{\circ}C/0,15$ mbar.

$C_7H_{16}N_2O_2$

(160,2)

Ber. C 52,47 H 10,06 N 17,48

Gef. C 52,67 H 10,03 N 17,23

42) N,N-Dimethyl-N'-thioacetyl-formamidin (63) und N,N-Dimethyl-N'-(3-dimethylamino-thioacryloyl)formamidin (64)

Zu einer Lösung von 7,5 g (0,1 mol) Thioacetamid in 100 ml absol. Methylenchlorid wurden unter Stickstoff sowie unter Kühlung auf 0°C 29,4 g (0,2 mol) 45 getropft. Die Reaktionslösung färbte sich dabei rot, sie wurde noch 2 h bei 0°C gerührt und danach auf Raumtemp. erwärmt. Der ausgefallene gelbbraune Niederschlag wurde abgefrittet und aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausb. 10,2 g (55%) an 64, ockergelbe Nadeln, Schmp. 141°C (aus Cyclohexan).

$C_8H_{15}N_3S$	Ber. C 51,85 H 8,16 N 22,67 S 17,30
(185,2)	Gef. C 51,39 H 7,98 N 22,49 S 17,32

MS (70 eV, 100°C) : m/e = 187 (5,5%, $M^+ + 2$), 185 (100%, M^+)

Der ölige Rückstand wurde im Vak. im Kugelrohrföfen destilliert. Ausb. 2,86 g (22%) an 63, rotgelbes Öl, Sdp. 110°C/0,15 mbar. Es konnte keine Elementaranalyse von 63 erhalten werden, da es sich schnell braun färbte und bei wiederholter Destillation zum Teil zersetzte.

43) 2-Aza-1,5-bis-dimethylamino-3-ethylthio-pentamethinium-tetrafluoroborat (65)

Wie unter 3) beschrieben aus 1,85 g (10 mmol) 64 und 1,9 g (10 mmol) Triäthylxonium-tetrafluoroborat in 50 ml Methylenchlorid. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. erhaltene Niederschlag wurde aus i-Propanol umkristallisiert. Ausb. 2,8 g (93%), gelbbraune Nadeln, Schmp. 126°C.

$C_{10}H_{20}N_3S^+BF_4^-$	Ber. C 39,88 H 6,69 N 13,95
(301,1)	Gef. C 39,80 H 6,89 N 13,81

44) 2-Aza-6,6-dicyano-1-dimethylamino-3-ethylthio-1,3,5-hexatrien (66)

Zu einer Lösung von 0,3 g (1 mmol) 65 in 20 ml Methylenchlorid wurden 0,07 g (1 mmol) Malodinitril und 1 ml Pyridin gegeben, worauf sich die Reaktionslösung dunkelgelb färbte. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel im Vak. entfernt und der Rückstand mit Ether digeriert. Die Etherlösung wurde vom Unlöslichen abgefrittet und der Ether im Vak. abdestilliert. Der so erhaltene Niederschlag wurde aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 0,17 g (74%), karottenrote Nadeln, Schmp. 104°C.

$C_{11}H_{14}N_4S$	Ber. C 56,38 H 6,02 N 23,91 S 13,68
(234,3)	Gef. C 56,65 H 6,04 N 23,78 S 13,68

MS (70 eV, 100°C) : m/e = 236 (5%, M⁺+2), 234 (100%, M⁺),
173 (53%, M-EtS)

45) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Cycloaddition von Butadienen

Das Dienophil wurde unter Stickstoff in wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und langsam mit einer Lösung des Butadiens in Methylenchlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Wurde die Reaktion bei 0°C bzw. -78°C durchgeführt, erfolgte 2stdg. Kühlung bevor das Gemisch auf Raumtemp. erwärmt wurde.

Das Lösungsmittel wurde im Vak. abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel über eine Säule chromatographiert. Als Laufmittel wurde, wenn nicht anders angegeben, Methylenchlorid verwendet. Um analysenreine Produkte zu erhalten, mussten die Verbindungen zweimal (im Fall der Chinone dreimal) chromatographiert und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. zweimal umkristallisiert werden.

46) 5-Dimethylamino-3-methyl-N-phenyl-phthalimid (75)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,34 g (2 mmol) 70 und 0,28 g (2 mmol) 21a in 30 ml Methylenchlorid bei 0°C. Aus der 2. Fraktion wurde 75 erhalten. Ausb. 0,33 g (59%), hellgelbe, gelbgrün fluoreszierende Nadeln, Schmp. 210°C (aus Cyclohexan).

Aus 0,31 g (2 mmol) 21c und 0,34 g (2 mmol) 70 wurden 0,28 g (51%) an 75 erhalten.

Bei Verwendung von 0,31 g (2 mmol) 22a wurden 0,34 g (62%) an 75 isoliert.

Aus 0,36 g (2 mmol) 22b und 0,34 g (2 mmol) 70 entstanden 0,23 g (42%) 75 und 0,09 g (15%) 77.

$C_{17}H_{16}N_2O_2$	Ber. C 72,83 H 5,75 N 9,99
(280,3)	Gef. C 73,06 H 5,69 N 9,79

47) 5-Diethylamino-3-methyl-N-phenyl-phthalimid (77)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,52 g (3 mmol) 70 und 0,5 g (3 mmol) 21b in 40 ml Methylenchlorid bei 0°C. Ausb. 0,41 g (45%), hellgelbe, gelbgrün fluoreszierende Nadeln, Schmp. 148°C (aus Cyclohexan).

Aus der Reaktion mit 0,55 g (3 mmol) 21d wurden 0,37 g (40%) an 77 erhalten.

Bei Verwendung von 0,63 g (3 mmol) 22c entstanden 0,52 g (57%).

$C_{19}H_{20}N_2O_2$	Ber. C 74,00 H 6,53 N 9,08
(308,3)	Gef. C 74,27 H 6,53 N 9,23

48) 2,6-Bis-dimethylamino-pyridin-3,4-dicarbonsäure-N-phenyl-imid (82)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,52 g (3 mmol) 70 und 0,6 g (3 mmol) 49 in 40 ml Methylenchlorid bei 0°C. 82 wurde aus der 2. Fraktion isoliert. Ausb. 0,37 g (40%), gelbe, gelbgrün

fluoreszierende Nadeln, Schmp. 182°C (aus Cyclohexan).

82 entstand wie oben aus der Reaktion von 0,86 g (5 mmol) 70 und 0,92 g (5 mmol) 50 in 50 ml Methylenchlorid. Ausb. 0,71 g (46%).

$C_{17}H_{18}N_4O_2$	Ber. C 65,79 H 5,84 N 18,05
(310,3)	Gef. C 66,21 H 6,02 N 18,21

MS (70 eV, 120°C) : m/e = 311 (21%, $M^+ + 1$), 310 (100%, M^+),
295 (43%, $M - CH_3$)

49) 6-Dimethylamino-2-methyl-pyridin-3,4-dicarbonsäure-N-phenyl-imid (84)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,52 g (3 mmol) 70 und 0,47 g (3 mmol) 44a in 40 ml Methylenchlorid bei 0°C. Das Produkt wurde aus der 2. Fraktion erhalten. Ausb. 0,46 g (55%), hellgelbe, gelbgrün fluoreszierende Nadeln, Schmp. 180°C (aus Cyclohexan). Aus 0,34 g (2 mmol) 70 und 0,3 g (2 mmol) 43a entstehen 0,14 g (25%) 84.

Aus der Reaktion von 0,34 g (2 mmol) 70 und 0,36 g (2 mmol) 43b wurden 0,15 g (28%) 84 erhalten.

$C_{16}H_{15}N_3O_2$	Ber. C 68,31 H 5,37 N 14,93
(281,3)	Gef. C 68,63 H 5,37 N 14,68

MS (70 eV, 80°C) : m/e = 281 (4%, M^+), 175 (100%, $M - Ph, -NCH_3$),
140,5 (3%, M^{2+})

50) 6-Ethylthio-2-methyl-pyridin-3,4-dicarbonsäure-N-phenyl-imid (86)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,86 g (5 mmol) 70 und 0,86 g (5 mmol) 44b in 50 ml Methylenchlorid bei 0°C. Aus der fahlgelben 1. Fraktion wurde 86 isoliert. Ausb. 0,83 g (56%),

farblose Nadeln, Schmp. 139°C (aus Cyclohexan).

Die 2. Fraktion enthielt 0,49 g (35%) 84.

$C_{16}H_{14}N_2O_2S$	Ber.	C 64,41	H 4,73	N 9,38	S 10,74
(298,3)	Gef.	C 64,13	H 4,67	N 9,10	S 10,54

51) 6-Dimethylamino-pyridin-3,4-dicarbonsäure-N-phenylimid (89)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,86 g (5 mmol) 70 und 0,86 g (5 mmol) 53a in 50 ml Methylenchlorid bei 0°C. 89 wurde aus der 1. Fraktion erhalten. Ausb. 0,93 g (70%), gelbgrün fluoreszierende, leuchtend gelbe Nadeln, Schmp. 202°C (aus Cyclohexan).

$C_{15}H_{13}N_3O_2$	Ber.	C 67,40	H 4,90	N 15,72
(267,2)	Gef.	C 67,57	H 4,86	N 15,57

Aus der 2. Fraktion wurden 0,05 g (4%) 6-Ethoxy-pyridin-3,4-dicarbonsäure-N-phenylimid 90 (gelbe Nadeln) isoliert. Diese Fraktion konnte nicht sauber abgetrennt werden, nach mehrmaliger Chromatographie enthielt sie immer noch eine geringe Menge an 89. 90 konnte nicht analysenrein erhalten werden. (Schmp. ca. 180°C).

52) 6-Ethoxy-2-methyl-pyridin-3,4-dicarbonsäure-N-phenylimid (91)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,69 g (4 mmol) 70 und 0,74 g (4 mmol) 53b in 40 ml Methylenchlorid bei Raumtemp.. Die 1. Fraktion bestand aus 0,39 g (35%) 84. Aus der 2. dunkelgelben Fraktion wurde 91 gewonnen. Ausb. 0,05 g (5%), orangegelbe Nadeln, Schmp. 176°C. Wie unter 51) konnte auch 91 nicht analysenrein erhalten werden.

53) 3-Dimethylamino-1-methyl-anthrachinon (94)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,47 g (3 mmol) 93 und 0,42 g (3 mmol) 21a in 40 ml Methylenchlorid bei 0°C. Die 2. Fraktion enthielt das Produkt. Ausb. 0,42 g (53%), orangerote Nadeln, Schmp. 232°C (aus Methanol).

Aus der Reaktion von 0,46 g (3 mmol) 22a mit 93 wurden 0,49 g (62%) 94 gewonnen.

$C_{17}H_{15}NO_2$	Ber.	C 76,96	H 5,69	N 5,28
(265,3)	Gef.	C 76,50	H 5,61	N 5,47

54) 3-Diethylamino-1-methyl-anthrachinon (95)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,79 g (5 mmol) 93 und 0,84 g (5 mmol) 21b in 50 ml Methylenchlorid bei 0°C. 95 wurde aus der 2. Fraktion erhalten Ausb. 0,85 g (58%), ziegelrote Nadelchen, Schmp. 119°C (aus Methanol).

Ausb. 0,46 g (61%) 95 aus 0,42 g (2,6 mmol) 93 und 0,55 g (2,6 mmol) 22c.

$C_{19}H_{19}NO_2$	Ber.	C 77,78	H 6,53	N 4,77
(293,3)	Gef.	C 77,77	H 6,53	N 4,52

55) 3-Ethoxy-1-methyl-anthrachinon (96)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,79 g (5 mmol) 93 und 0,77 g (5 mmol) 21c in 50 ml Methylenchlorid bei 0°C. 1. Fraktion : 0,12 g (9%) 96, fahlgelbe Nadeln, Schmp. 148°C (aus Ethanol). Die Fraktion enthielt auch Naphthochinon, das sich selbst bei mehrmaliger Chromatographie nicht vollständig abtrennen liess. 2. Fraktion : 0,85 g (65%) 94.

Aus 0,47 g (3 mmol) 93 und 0,55 g (3 mmol) 21d in 40 ml Methylenchlorid bei 0°C entstanden 0,04 g (5%) 96 (1. Fraktion) und 0,48 g (55%) 95 (2. Fraktion).

56) 2-Aza-3-dimethylamino-1-methyl-anthrachinon (101)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,31 g (2 mmol) 93 und 0,31 g (2 mmol) 44a in 30 ml Methylenchlorid bei 0°C. 2. Fraktion : orangefarbene Nadeln. Ausb. 0,25 g (48%), Schmp. 134°C (aus Methanol).

Aus der Reaktion von 0,31 g (2 mmol) 93 und 0,3 g (2 mmol) 43a wurden 0,2 g (38%) 101 erhalten.

$C_{16}H_{14}N_2O_2$ Ber. C 72,16 H 5,29 N 10,52

(266,3) Gef. C 72,31 H 5,24 N 10,63

MS (70 eV, 110°C) : m/e = 266 (87%, M⁺), 251 (47%, M-CH₃), 237 (100%, M-CHO)

57) 2-Aza-3-ethylthio-1-methyl-anthrachinon (102)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,31 g (2 mmol) 93 und 0,34 g (2 mmol) 44b in 40 ml Methylenchlorid bei 0°C. 1. Fraktion : maisgelbe Nadeln. Ausb. 0,3 g (53%), Schmp. 161°C (aus Methanol). 2. Fraktion : 0,23 g (44%) 101.

$C_{16}H_{13}NO_2S$ Ber. C 67,82 H 4,62 N 4,94 S 11,31

(283,3) Gef. C 67,84 H 4,58 N 4,93 S 11,37

58) Chinalizarindimethylether (106)¹⁰¹⁾

Wie unter 45) beschrieben aus 0,19 g (1 mmol) 103 und 0,18 g (1 mmol) 69c in 20 ml Methylenchlorid bei Raumtemp.. 2. Fraktion : orangefarbene Nadeln. Ausb. 0,19 g (65%), Schmp. 227°C (aus Ethanol). (Lit¹⁰¹⁾ 225-230°C).

Wie oben aus 0,09 g (0,5 mmol) 103 und 0,18 g (1 mmol) 69c in 20 ml Methylenchlorid bei Raumtemp.. Ausb. 0,13 g (95%) 106.

59) 5,8-Dihydroxy-1-dimethylamino-4-methoxy-anthrachinon (107)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,76 g (4 mmol) 103 und 0,75 g (4 mmol) 69c in 50 ml Methylenchlorid bei -78°C. 1. Fraktion : dunkelrote Nadeln mit goldgrünem Oberflächenglanz. Ausb. 0,47 g (38%), Schmp. 191°C (aus Methanol). 2. Fraktion : 0,5 g (42%) 106.

$C_{17}H_{15}NO_5$ Ber. C 65,17 H 4,82 N 4,47

(313,3) Gef. C 65,54 H 5,02 N 4,30

MS (70 eV, 100°C) : m/e = 313 (73%, M^+), 298 (100%, $M-CH_3$), 165,5 (14%, M^{2+})

Wie oben aus 3 g (16 mmol) 69c und 0,76 g (4 mmol) 103 in 100 ml Methylenchlorid bei -78°C. 1. Fraktion : 0,75 g (60%) 107.
2. Fraktion : 0,07 g (6%) 106.

60) 5,8-Dihydroxy-3-dimethylamino-1-methyl-anthrachinon (108)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,38 g (2 mmol) 103 und 0,28 g (2 mmol) 21a in 40 ml Methylenchlorid bei -78°C. 2. Fraktion : dunkelrote Nadeln mit goldgrünem Oberflächenglanz. Ausb. 0,19 g (33%), Schmp. 265°C (aus Methanol).

Aus 0,38 g (2 mmol) 103 und 0,31 g (2 mmol) 21c wie oben.

Ausb. 0,18 g (30%) 108.

$C_{17}H_{15}NO_4$ Ber. C 68,67 H 5,08 N 4,71

(297,3) Gef. C 68,73 H 5,23 N 4,62

61) 3-Diethylamino-5,8-dihydroxy-1-methyl-anthrachinon (109)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,57 g (3 mmol) 103 und 0,5 g (3 mmol) 21b in 50 ml Methylenchlorid bei -78°C.

1. Fraktion : dunkelrote Nadeln mit goldgrünem Oberflächenglanz.

Ausb. 0,32 g (33%), Schmp. 195°C (aus Ethanol).

Aus 0,57 g (3 mmol) 103 und 0,55 g (3 mmol) 21d wie oben.

Ausb. 0,3 g (31%) 109.

Wie oben beschrieben aus 0,57 g (3 mmol) 103 und 0,63 g (3 mmol)

22c. Ausb. 0,34 g (35%) 109.

$C_{19}H_{19}NO_4$ Ber. C 70,14 H 5,88 N 4,30

(325,3) Gef. C 69,96 H 5,84 N 4,19

MS (70 eV, 120°C) : m/e = 325 (57%, M^+), 310 (100%, $M-CH_3$),

161,5 (5%, M^{2+})

62) 2-Aza-5,8-dihydroxy-3-dimethylamino-1-methyl-anthrachinon (117)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,38 g (2 mmol) 103 und 0,31 g

(2 mmol) 44a in 40 ml Methylenchlorid bei -78°C. 1. Fraktion :

tomatenrote Nadeln mit goldgrünem Oberflächenglanz. Ausb. 0,2 g

(35%), Schmp. 242°C (aus Methanol).

$C_{16}H_{14}N_2O_4$ Ber. C 64,42 H 4,73 N 9,39

(298,2) Gef. C 64,00 H 4,76 N 9,22

MS (70 eV, 160°C) : m/e = 298 (26%, M^+), 283 (53%, $M-CH_3$), 269

(100%, $M-CHO$)

63) 2-Aza-5,8-dihydroxy-3-ethylthio-1-methyl-anthrachinon (118)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,38 g (2 mmol) 103 und 0,34 g

(2 mmol) 44b in 40 ml Methylenchlorid bei -78°C. 1. Fraktion :

dunkelrote glänzende Nadeln. Ausb. 0,24 g (38%), Schmp. 172°C

(aus Methanol). Die 1. Fraktion enthielt noch 117, das trotz

wiederholter Chromatographie nicht vollständig abgetrennt wer-

den konnte. 2. Fraktion : 0,14 g (24%) 117.

MS (70 eV, 90°C) : m/e = 315 (13%, M^+), 300 (7%, $M-CH_3$), 250 (100%)

64) 1,2-Dimethoxy-5,12-naphthacenchinon (125)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,41 g (2 mmol) 119 und 0,36 g (2 mmol) 69c in 50 ml Methylenchlorid bei 0°C. 3. Fraktion : fahlgelbe Nadeln. Ausb. 0,27 g (43%), Schmp. 219°C (aus Cyclohexan).

$C_{20}H_{14}O_4$	Ber. C 75,46 H 4,43
(318,3)	Gef. C 75,01 H 4,43

MS (70 eV, 130°C) : m/e = 318 (100%, M⁺), 303 (10%, M-CH₃), 289 (25%, M-HCO)

65) 3-Dimethylamino-1-methyl-5,12-naphthacenchinon (126)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,62 g (3 mmol) 119 und 0,46 g (3 mmol) 21c in 50 ml Methylenchlorid bei 0°C. 3. Fraktion : orange Nadeln. Ausb. 0,6 g (64%), Schmp. 266°C (aus Methanol).

$C_{21}H_{17}NO_2$	Ber. C 79,97 H 5,43 N 4,44
(315,3)	Gef. C 79,89 H 5,39 N 4,40

66) 3-Diethylamino-1-methyl-5,12-naphthacenchinon (127)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,62 g (3 mmol) 119 und 0,5 g (3 mmol) 21b in 50 ml Methylenchlorid bei 0°C. 3. Fraktion : Ausb. 0,63 g (62%), zinnoberrote Nadeln, Schmp. 222°C (aus Methanol).

Aus 0,62 g (3 mmol) 119 und 0,63 g (3 mmol) 22c wie oben beschrieben. Ausb. 0,73 g (71%) 127.

$C_{23}H_{21}NO_2$	Ber. C 80,44 H 6,16 N 4,07
(343,4)	Gef. C 79,87 H 6,08 N 3,88

67) 2-Aza-3-dimethylamino-1-methyl-5,12-naphthacenchinon (128)

Wie unter 45) beschrieben aus 1 g (5 mmol) 119 und 0,78 g (5 mmol) 44a in 80 ml Methylenchlorid bei 0°C.

3. Fraktion : Ausb. 0,76 g (48%), orangegelbe Nadeln, Schmp. 274°C (aus Methanol).

$C_{20}H_{16}N_2O_2$ Ber. C 75,93 H 5,09 N 8,85

(316,3) Gef. C 76,26 H 5,37 N 8,64

MS (70 eV, 130°C) : m/e = 316 (16%, M^+), 287 (38%, M-HCO), 56 (100%)

68) 2-Aza-3-ethylthio-1-methyl-5,12-naphthacenchinon (129)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,41 g (2 mmol) 119 und 0,34 g (2 mmol) 44b in 50 ml Methylenchlorid bei 0°C.

2. Fraktion : Ausb. 0,29 g (44%), ockergelbe Nadeln, Schmp. 208°C

3. Fraktion : Ausb. 0,17 g (28%) 128.

$C_{20}H_{15}NSO_2$ Ber. C 72,05 H 4,53 N 4,20 S 9,61

(333,4) Gef. C 71,36 H 4,58 N 4,25 S 9,60

69) 6,11-Dihydroxy-1-dimethylamino-4-methoxy-5,12-naphthacenchinon (135)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,24 g (1 mmol) 134 und 0,37 g (2 mmol) 69c in 30 ml Methylenchlorid bei Raumtemp..

2. Fraktion : Ausb. 0,18 g (50%), dunkelrote Nadeln mit goldgrünem Oberflächenglanz, Schmp. 186°C (aus Methanol).

$C_{21}H_{17}NO_5$ Ber. C 69,41 H 4,71 N 3,85

(363,3) Gef. C 69,06 H 4,79 N 3,67

MS (70 eV, 190°C) : m/e = 363 (75%, M^+), 348 (100%, M-CH₃),
181,5 (19%, M^{2+})

3. Fraktion : 6,11-Dihydroxy-1,2-dimethoxy-5,12-naphthacen-
chinon (136), Ausb. 0,14 g (41%), orangefarbene Nadeln, Schmp.
263°C (aus Methanol) (Lit.¹³³) Schmp. 265°C).

Das Reaktionsgemisch des gleichen Versuchs wie oben wurde 2 h
unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die weitere Aufarbeitung
erfolgte wie unter 45) beschrieben. 2. Fraktion : Ausb. 0,07 g
(20%) 135. 3. Fraktion : Ausb. 0,27 g (77%) 136.

70) 6,11-Dihydroxy-3-dimethylamino-1-methyl-5,12-naphthacen-
chinon (137)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,72 g (3 mmol) 134 und 0,42 g
(3 mmol) 21a in 50 ml Methylenchlorid bei Raumtemp..

2. Fraktion : Ausb. 0,23 g (22%), glänzende schwarzrote Nadeln,
Schmp. 216°C (aus Methanol).

Aus 0,72 g (3 mmol) 134 und 0,46 g (3 mmol) 21c wie oben.
Ausb. 0,1 g (10%) 137.

Die Substanz konnte nicht analysenrein erhalten werden, trotz
mehrfacher Chromatographie.

$C_{21}H_{17}NO_4$ (347,3)

MS (70 eV, 140°C) : m/e = 347 (10%, M⁺); 331 (100%, M-O); 173,5
(5%, M²⁺)

71) 3-Diethylamino-6,11-dihydroxy-1-methyl-5,12-naphthacen-
chinon (138)

Wie unter 45) beschrieben aus 2,16 g (9 mmol) 134 und 1,6 g
(9 mmol) 21d in 100 ml Methylenchlorid bei Raumtemp..

2. Fraktion : Ausb. 1,5 g (45%), dunkelrote Nadeln mit grünem
Oberflächenglanz, Schmp. 215°C (aus Methanol).

Aus 0,72 g (3 mmol) 134 und 0,63 g (3 mmol) 22c wie oben.

Ausb. 0,11 g (10%) 138.

$C_{23}H_{21}NO_4$ Ber. C 73,58 H 5,64 N 3,73

(375,4) Gef. C 73,06 H 5,53 N 3,63

MS (70 eV, 170°C) : m/e = 375 (92%, M^+); 360 (100%, $M-CH_3$)

72) 2-Aza-1,3-bis-dimethylamino-6,11-dihydroxy-5,12-naphthacen-
chinon (140)

Wie unter 45) beschrieben aus 1,2 g (5 mmol) 134 und 0,92 g (5 mmol) 50 in 50 ml Methylenchlorid bei Raumtemp..

2. Fraktion : Ausb. 0,64 g (34%), violettrote Nadeln, Schmp. 210°C (aus Methanol).

$C_{21}H_{19}N_3O_4$ Ber. C 66,83 H 5,07 N 11,13

(377,4) Gef. C 66,31 H 4,44 N 10,55

MS (70 eV, 120°C) : m/e = 377 (20%, M^+); 362 (10%, $M-CH_3$);

44 (100%, NMe_2)

73) 2-Aza-1,3-dimethyl-3-dimethylamino-N,N-dimethyl-2-propen-
iminium-7,7,8,8-tetracyano-p-chinodimethanid x 1,25 TCNQ (146)

Zu einer Lösung von 0,38 g (2,5 mmol) 43a in 30 ml Acetonitril wurde unter Stickstoff bei -78°C eine Lösung von 0,51 g (2,5 mmol) TCNQ in 100 ml Acetonitril getropft. Die Reaktionslösung färbte sich dabei zuerst blau, dann braun und es fiel ein schwarzgrüner Niederschlag aus. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde das Gemisch 2 h gerührt, dann das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Ether digeriert. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus Essigester/Ether umgefällt. Ausb. 0,88 g (57%), schwarzgrüne Kristalle, Schmp. 148-153°C (Zers.).

$C_{35}H_{27}N_{12}$ Ber. C 68,27 H 4,42 N 27,29

(615,6) Gef. C 66,49 H 4,90 N 22,62

74) 7,11-Bis-dimethylamino-5-methyl-11,12,12-tricyano-1,4-naphthochinodimethan (151)

1 g (5 mmol) TCNQ wurden in 100 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und unter Stickstoff bei -78°C mit einer Lösung von 1,54 g (10 mmol) 22a in 50 ml Methylenchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich dabei blau. Nach 2stdg. Rühren wurde das Gemisch auf Raumtemp. erwärmt und 1 d stehen gelassen. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. erhaltene Rückstand wurde über eine Säule an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: Methylenchlorid). Aus der tiefblauen 2. Fraktion wurde das Produkt isoliert. Ausb. 0,98 g (65%), goldgrüne Nadeln, Schmp. 227°C (aus Essigester).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_5$	Ber. C 72,92 H 5,81 N 21,26
(329,4)	Gef. C 73,21 H 6,26 N 21,05

75) 6-Aza-11,12,12-tricyano-5,7,11-tris-dimethylamino-1,4-naphthochinodimethan (153)

Wie unter 74) beschrieben aus 0,82 g (4 mmol) TCNQ und 1,47 g (8 mmol) 50. Ausb. 0,18 g (12,9%), blauviolett Pulver, Schmp. 222°C (aus Essigester/Ether). Da sich das Produkt nicht gut umkristallisieren liess und nur als Lack ausfiel, konnte es nicht analysenrein erhalten werden.

76) 1,3-Bis-diethylaminobenzol (162)

Zu einer Lösung von 3,22 g (10 mmol) 19 in 60 ml Methylenchlorid wurden 1,47 g (10 mmol) 45 gegeben und unter Stickstoff 2 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vak. blieb ein braunes Öl zurück, das in 50 ml wasserfreiem THF aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 1,12 g (10 mmol)

Kalium-tert.-butylat in 40 ml THF versetzt wurde. Das Öl löste sich dabei auf und es fiel nach wenigen Minuten ein Niederschlag aus, der nach 5stdg. Rühren bei Raumtemp. abgefrittet wurde. Das Lösungsmittel wurde im Vak. entfernt und der Rückstand ebenfalls im Vak. destilliert. Ausb. 1,54 g (70%), hellgelbes luftempfindliches Öl, Sdp. 97°C/0,15 mbar (Lit.¹⁵⁴) Sdp. 147-148°C/9 mm).

77) 5-Methyl-1-phenyl-1,3,5-tris-dimethylamino-pentamethinium-perchlorat (165)

2,8 g (10,5 mmol) 17a wurden in 100 ml Toluol aufgeschlämmt und nach Zugabe von 2,35 g (10,5 mmol) 164 7 d unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand in 50 ml Methylenchlorid aufgenommen und mit einer gesättigten wässrigen Natriumperchloratlösung (1,24 g) 15 min kräftig gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und im Vak. eingengt. Der kristalline Rückstand wurde aus i-Propanol/Ether umgefällt. Ausb. 1 g (25%), gelbliche Kristalle, Schmp. 110-112°C.

78) 3,5-Bis-dimethylamino-biphenyl (166)

Zu einer Suspension von 1 g (2,6 mmol) 165 in 50 ml wasserfreiem THF wurde eine Lösung von 0,29 g (2,6 mmol) Kalium-tert.-butylat in 20 ml THF unter Stickstoff bei Raumtemp. getropft. Das Salz löste sich dabei auf und es fiel nach kurzer Zeit ein Niederschlag aus. Nach 5stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde der Niederschlag abgefrittet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Vak. destilliert. Das Produkt färbte sich selbst unter Stickstoff innerhalb weniger min braun, es konnte keine Elementaranalyse erhalten werden. Ausb. 0,52 g (84%), dunkelgelbes Öl, Sdp. 78°C/0,15 mbar.

79) 2-Aza-3,5-bis-dimethylamino-1-ethoxy-1-methyl-pentamethinium-tetrafluoroborat (172)

2,44 g (10 mmol) 40 wurden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und nach Zugabe von 1,47 g (10 mmol) 45 2 d bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand dreimal mit Ether ausgeschüttelt. Ausb. 2,45 g (82%), hellbraunes Öl.

80) 2-Aza-3,5-bis-dimethylamino-1-ethylthio-1-methyl-pentamethinium-tetrafluoroborat (173)

Wie unter 79) beschrieben aus 1,3 g (5 mmol) 42 und 0,74 g (5 mmol) 45 in 30 ml Methylenchlorid. Ausb. 1,33 g (85%), rot-braunes Öl.

81) 2-Dimethylamino-6-ethoxy-pyridin (174)

Wie unter 78) beschrieben aus 1,49 g (5 mmol) 172 und 0,56 g (6 mmol) Kalium-tert.-butylat. Ausb. 0,57 g (69%), hellgelbes luftempfindliches Öl, Sdp. 50°C/0,15 mbar.

$C_9H_{14}N_2O$	Ber. C 65,03 H 8,49 N 16,85
(166,2)	Gef. C 64,44 H 8,57 N 15,69

MS (70 eV, 30°C) : m/e = 166 (100%, M⁺); 151 (36%, M-CH₃); 123 (60%, M-NMe₂); 44 (95%, NMe₂)

82) 2-Dimethylamino-6-ethylthio-pyridin (175)

Wie unter 78) beschrieben aus 0,94 g (3 mmol) 173 und 0,44 g (4 mmol) Kalium-ter.-butylat. Ausb. 0,39 g (73%), hellgelbes luftempfindliches Öl, Sdp. 57°C/0,15 mbar.

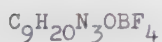
$C_9H_{14}N_2S$	Ber. C 59,96 H 7,74 N 15,36 S 17,58
(182,2)	Gef. C 59,98 H 8,26 N 15,51 S 17,03

83) 2,6-Bis-dimethylamino-pyridin (169a)

Wie unter 76) beschrieben aus 3,66 g (15 mmol) 40 und 2,6 g (15 mmol) 176. Es wurden 1,68 g (15 mmol) Kalium-tert.-butylat zugegeben. Ausb. 0,73 g (30%), farbloses Öl, Sdp. 87°C/0,01 mbar (Lit.²⁵⁾ Sdp. 140°C/0,01 mbar, Kugelrohrföfen).

84) 2-Aza-3-dimethylamino-3-methoxymethyl-1-methyl-N,N-dimethyl-2-propen-iminium-tetrafluoroborat (177)

Zu einer Lösung von 1,37 g (5 mmol) 52b in 50 ml Methylenchlorid wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 0,67 g (15 mmol) Dimethylamin in 5 ml Methylenchlorid getropft. Nach 30 min wurde die Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmt und noch 5 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vak. abdestilliert und der Rückstand aus i-Propanol umkristallisiert. Ausb. 1,16 g (85%), farblose Nadeln, Schmp. 85°C.



Ber. C 39,58 H 7,38 N 15,38

(273)

Gef. C 39,91 H 7,41 N 15,14

85) 2-Aza-3,5-bis-dimethylamino-1-ethoxy-1-methoxymethyl-pentamethinium-tetrafluoroborat (178)

Wie unter 79) beschrieben aus 0,55 g (2 mmol) 52b und 0,3 g (2 mmol) 45 in 30 ml Methylenchlorid. Ausb. 0,57 g (87%), dunkelgelbes Öl.

86) 2-Aza-1-methoxymethyl-1,3,5-tris-dimethylamino-pentamethinium-tetrafluoroborat (179)

Wie unter 79) beschrieben aus 1 g (3,6 mmol) 177 und 0,73 g (5 mmol) 45 in 50 ml Methylenchlorid. Ausb. 1 g (91%), dunkelgelbes Öl.

87) 2-Dimethylamino-6-ethoxy-5-methoxy-pyridin (182)

Wie unter 78) beschrieben aus 0,65 g (2 mmol) 178 und 0,22 g (2 mmol) Kalium-tert.-butylat. Ausb. 0,37 g (94%), hellgelbes luftempfindliches Öl, Sdp. 55°C/0,15 mbar.

$C_{10}H_{16}N_2O_2$	Ber.	C 61,20	H 8,22	N 14,27
(196,2)	Gef.	C 60,37	H 8,53	N 14,79

88) 2,6-Bis-dimethylamino-3-methoxy-pyridin (183)

Wie unter 78) beschrieben aus 1,64 g (5 mmol) 179 und 0,56 g (5 mmol) Kalium-tert.-butylat. Ausb. 0,72 g (74%), hellgelbes luftempfindliches Öl, Sdp. 79°C/0,15 mbar.

$C_{10}H_{17}N_3O$	Ber.	C 61,51	H 8,77	N 21,52
(195,2)	Gef.	C 61,74	H 9,07	N 21,59

Die 2. Fraktion der Destillation enthielt 3-Aza-1-methoxy-2,4,6-tris-dimethylamino-hexatrien (180a). Ausb. 0,4 g (33%), hellgelbes luftempfindliches Öl, Sdp. 150°C/0,15 mbar (Kugelrohr-ofen).

89) 2,4-Bis-dimethylamino-6-methyl-pyridin (187)

Wie unter 76) beschrieben aus 2,44 g (10 mmol) 40 und 1,61 g (10 mmol) 37 sowie 1,12 g (10 mmol) Kalium-tert.-butylat. Ausb. 1,07 g (60%), hellgelbes luftempfindliches Öl, Sdp. 73°C/0,15 mbar.

$C_{10}H_{17}N_3$	Ber.	C 67,00	H 9,55	N 23,44
(179,2)	Gef.	C 66,50	H 9,51	N 23,36

90) 2,4,6-Tris-dimethylamino-pyridin (196)

Wie unter 76) beschrieben aus 0,86 g (3 mmol) 48 und 0,48 g (3 mmol) 37. Es wurden 0,33 g (3 mmol) Kalium-tert.-butylat zugegeben. Ausb. 0,18 g (30%), hellgelbes luftempfindliches Öl, Sdp. 68°C/0,15 mbar. Wegen der Zersetzlichkeit des Produkts konnte keine Elementaranalyse erhalten werden.

Aus 2,72 g (10 mmol) 188 und 1,61 g (10 mmol) 37 sowie 1,12 g (10 mmol) Kalium-tert.-butylat wie oben. Ausb. 0,99 g (48%) 196.

91) 2,4,6-Tris-dimethylamino-1-methyl-pyridinium-jodid (190)

0,2 g (1 mmol) 196 wurden in wasserfreiem THF gelöst und mit 0,28 g (2 mmol) Methyljodid versetzt. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde der farblose Niederschlag abgesaugt. Ausb. 0,17 g (25%), farblose Kristalle, Schmp. 172°C (Zers.) (Lit.²²) Schmp. 185-186°C). Der Niederschlag zersetzte sich beim Umkristallisieren.

92) 3-Dimethylamino-1-(4-pyridyl)-2-buten-1-on (201)

Eine Lösung von 6 g (50 mmol) 197 in 50 ml Methylenchlorid wurde mit 8,1 g (50 mmol) 37 versetzt und 2 d unter Stickstoff bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausb. 6,85 g (72%), gelbe Nadeln, Schmp. 94°C.

C₁₁H₁₄N₂O

Ber. C 69,44 H 7,41 N 14,72

(190,2)

Gef. C 69,68 H 7,29 N 14,54

93) N-(1-Dimethylamino)ethyliden-isonicotinsäureamid (202)

Wie unter 92) beschrieben aus 2,44 g (20 mmol) 198 und 4,83 g (30 mmol) 37 in 80 ml Methylenchlorid. Der ölige Rückstand wurde im Vak. destilliert. Ausb. 3,63 g (95%), hellgelbes, wenig luftempfindliches Öl, Sdp. 128°C/0,15 mbar.

$C_{10}H_{13}N_3O$	Ber. C 62,80 H 6,85 N 21,97
(191,2)	Gef. C 62,17 H 6,92 N 22,17

94) 3-Ethoxy-N,N-dimethyl-3-(4-pyridyl)-2-propen-iminium-tetrafluoroborat (203)

Zu einer Lösung von 2 g (11,4 mmol) 199 in 50 ml Methylenchlorid wurde eine Lösung von 2,1 g (11,4 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 50 ml Methylenchlorid getropft. Die Reaktionslösung wurde 1 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand aus i-Propanol umkristallisiert. Ausb. 2,8 g (88%), rotbraune glänzende Nadeln, Schmp. 208°C.

$C_{12}H_{17}N_2OBF_4$	Ber. C 49,34 H 5,86 N 9,59
(292)	Gef. C 49,08 H 5,93 N 9,46

95) 3-Ethoxy-1-methyl-N,N-dimethyl-3-(4-pyridyl)-2-propen-iminium-tetrafluoroborat (204)

Wie unter 94) beschrieben aus 1,9 g (10 mmol) 201 und 1,9 g (10 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat. Ausb. 2,61 g (87%), glänzende gelbbraune Nadeln, Schmp. 193°C (aus i-Propanol).

$C_{13}H_{19}N_2OBF_4$	Ber. C 51,00 H 6,25 N 9,15
(306,1)	Gef. C 51,02 H 6,23 N 9,05

96) 2-Aza-3-ethoxy-N,N-dimethyl-3-(4-pyridyl)-2-propen-iminium-tetrafluoroborat (205)

Wie unter 94) beschrieben aus 0,35 g (2 mmol) 200 und 0,38 g (2 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 30 ml Methylenchlorid. Ausb. 0,51 g (87%), hellgelbe Nadeln, Schmp. 171°C (aus i-Propanol).

$C_{11}H_{16}N_3OBF_4$	Ber. C 45,08 H 5,50 N 14,33
(293)	Gef. C 45,12 H 5,45 N 14,31

97) 2-Aza-3-ethoxy-1-methyl-N,N-dimethyl-3-(4-pyridyl)-2-propen-iminium-tetrafluoroborat (206)

Wie unter 94) beschrieben aus 0,95 g (5 mmol) 202 und 0,95 g (5 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 40 ml Methylenchlorid. Ausb. 1,3 g (85%), hellgelbe Nadeln, Schmp. 132°C (aus i-Propanol).

$C_{12}H_{18}N_3OBF_4$	Ber. C 46,93 H 5,90 N 13,68
(307)	Gef. C 47,35 H 6,02 N 13,50

98) 3-Ethoxy-N,N-dimethyl-3-phenyl-2-propen-iminium-tetrafluoroborat (209a)

Wie unter 94) beschrieben aus 7 g (40 mmol) 207a und 7,6 g (40 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 100 ml Methylenchlorid. Ausb. 9,7 g (83%), farblose Nadeln, Schmp. 104°C (aus i-Propanol) (Lit.¹⁷³) Perchlorat : Schmp. 140°C).

99) 3-Ethoxy-1-methyl-N,N-dimethyl-3-phenyl-2-propen-iminium-tetrafluoroborat (209b)

Wie unter 94) beschrieben aus 0,95 g (5 mmol) 207b und 0,95 g (5 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 30 ml Methylen-

chlorid. Ausb. 1,13 g (75%), farblose Nadeln, Schmp. 158°C (aus i-Propanol/Ether).

100) 2-Aza-3-ethoxy-N,N-dimethyl-3-phenyl-2-propen-iminium-tetrafluoroborat (210a)

Wie unter 94) beschrieben aus 3,5 g (20 mmol) 208a und 3,8 g (20 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 60 ml Methylenchlorid. Ausb. 4,9 g (84%), hellgelbes Öl.

101) 2-Aza-3-ethoxy-1-methyl-N,N-dimethyl-3-phenyl-2-propen-iminium-tetrafluoroborat (210b)

Wie unter 94) beschrieben aus 3,8 g (20 mmol) 208b und 3,8 g (20 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 60 ml Methylenchlorid. Ausb. 4,5 g (74%), farblose Nadeln, Schmp. 89°C (aus i-Propanol).

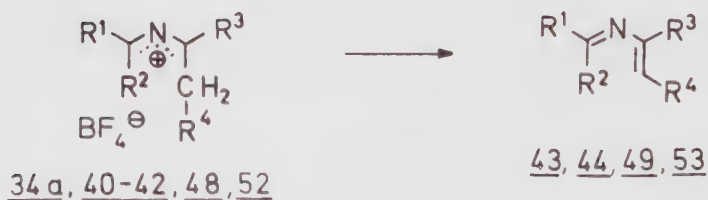
$C_{13}H_{19}N_2OBF_4$	Ber. C 51,00 H 6,25 N 9,15
(306,1)	Gef. C 51,16 H 6,31 N 10,32

D) Zusammenfassung

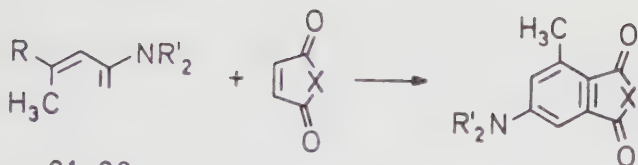
- 1) Aus 1,3-Dimethyl-propeniminiumsalzen (16-19) lassen sich mit Hilfe von Basen donorsubstituierte 1,3-Pentadiene (21,22) gewinnen.



- 2) Die Deprotonierung von 2-Aza-propeniminiumsalzen (34a, 40-42, 48, 52) liefert elektronenreiche 2-Azabutadiene (43, 44, 49, 53).

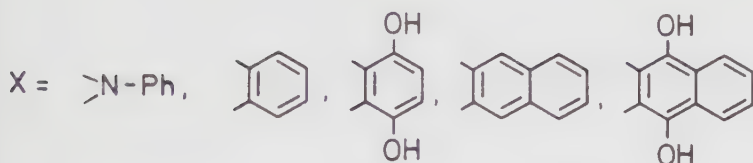


- 3) Die Cycloaddition von symmetrischen elektronenarmen Dienophilen an 2-Dialkylamino-1,3-pentadiene (21,22) führt zu 3-dialkylaminosubstituierten Aromaten.

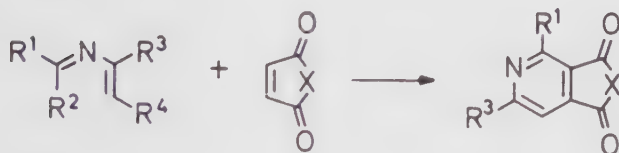


21, 22

R' = Me, Et



Mit den gleichen Dienophilen reagieren 2-Azabutadiene (43, 44, 49, 53) zu Pyridinderivaten.

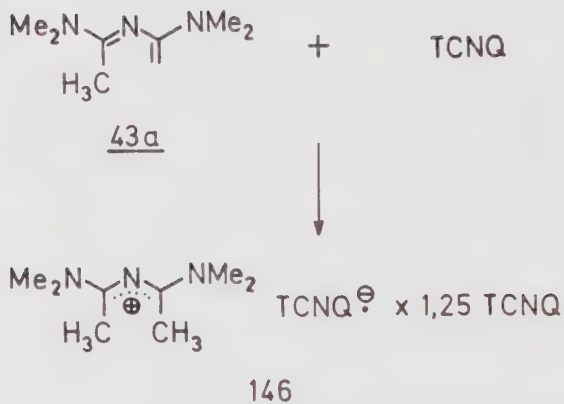


43, 44a, 53

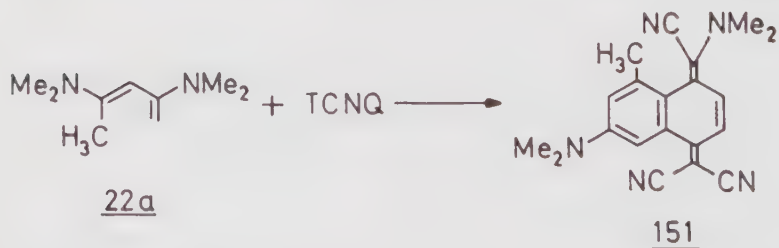
R¹ = H, Me, NMe₂

R³ = OEt, SEt, NMe₂

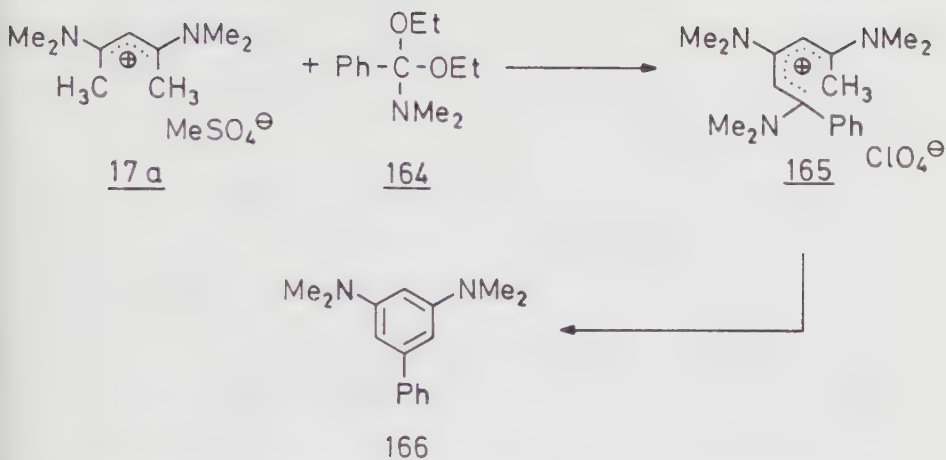
- 4) Wird ein donorsubstituiertes Butadien wie z.B. 43a mit TCNQ im Molverhältnis 1:1 umgesetzt, so bildet sich ein komplexes Salz des Typs 146, welches elektrisch leitfähig ist ($\sigma = 1,4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$).



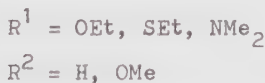
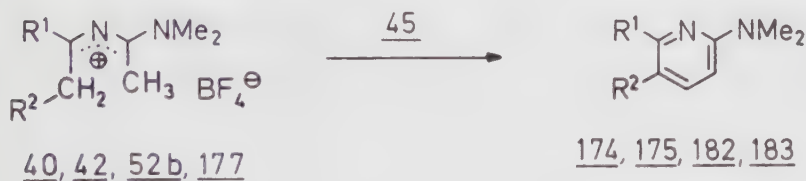
Bei Verwendung des doppelten Überschusses an Butadien 22a entsteht eine kovalente Verbindung 151.



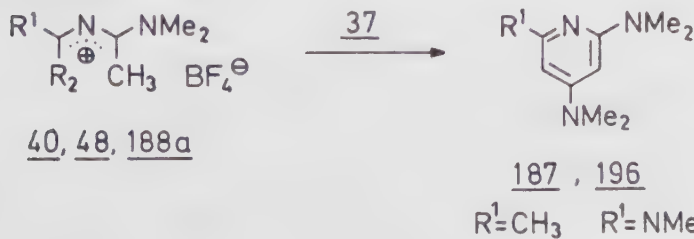
- 5) 1,3-Dimethyl-vinamidiniumsalze, z.B. 17a, lassen sich mit Amidacetalen zu Pentamethiniumsalzen umsetzen. Diese reagieren unter dem Einfluss von Basen über Hexatriene und deren elektrocyclischen Ringschluss zu elektronenreichen Aromaten wie z.B. 3,5-Bis-dimethylamino-biphenyl (166).



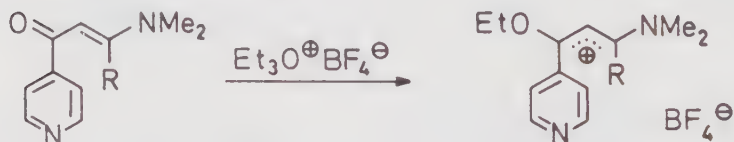
6) 2-Aza-propeniminiums Salze (40,42,52b,177) liefern auf die gleiche Weise mit N,N-Dimethylformamidacetal (45) und Basendonorsubstituierte Pyridine.



Aus der Umsetzung von N,N-Dimethylacetamidacetal (37) mit Salzen (40,48,188a) gehen 2,4,6-trisubstituierte Pyridine (187,196) hervor.



7) Die Alkylierung von 3-Dimethylamino-1-(4-pyridyl)-propenonen (199,201) bzw. von entsprechenden 2-Azaderivaten (200,202) mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat führt zu Ethoxy-propeniminiums Salzen (203-206).

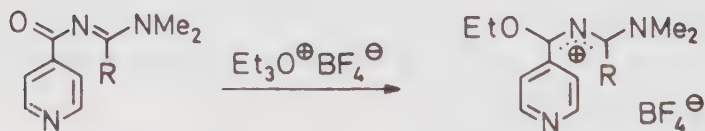


199: R = H

201: R = CH₃

203: R = H

204: R = CH₃



200: R = H

202: R = CH₃

205: R = H

206: R = CH₃

Die cyclischen Voltammogramme dieser Ethoxy-(4-pyridyl)-propeniminiums Salze (203-206) zeigen eine zweistufige reversible Reduktion. Im Gegensatz dazu ist bei den analog hergestellten 1-Phenyl-propeniminiums Salzen (209,210) nur eine einstufige irreversible Reduktion zu beobachten.



209 a: R = H

b: R = CH₃

210 a: R = H

b: R = CH₃

E) Literaturverzeichnis

- 1) O.Diels und K.Alder, Liebigs Ann.Chem. 460, 98 (1928).
- 2) R.Huisgen, Angew.Chem. 80, 329 (1968); Angew.Chem., Int.Ed.
Engl. 7, 321 (1968).
- 3) J.Sauer, Angew.Chem. 78, 348 (1966); Angew.Chem., Int.Ed.
Engl. 5, 211 (1966).
- 4) R.Gompper, Angew.Chem. 81, 348 (1969); Angew.Chem., Int.Ed.
Engl. 8, 312 (1968).
- 5) J.Sauer, Angew.Chem. 79, 76 (1967); Angew.Chem., Int.Ed.
Engl. 6, 16 (1967).
- 6) J.Sauer und R.Sustmann, Angew.Chem. 92, 773 (1980); Angew.
Chem., Int.Ed.Engl. 19, 79 (1980).
- 7) M.J.S.Dewar und A.B.Pierini, J.Am.Chem.Soc. 106, 203 (1984).
- 8) M.J.S.Dewar, J.Am.Chem.Soc. 106, 209 (1984).
- 9) J.C.Little, J.Am.Chem.Soc. 87, 4020 (1965).
- 10) S.Danishefsky und T.Kitahara, J.Am.Chem.Soc. 96, 7807 (1974).
- 11) S.Danishefsky, Acc.Chem.Res. 14, 400 (1981).
- 12) P.Brownbridge, Synthesis 1983, 85.
- 13) M.Petrzilka und J.I.Grayson, Synthesis 1981, 753.
- 14) P.W.Hickmott, Tetrahedron 40, 2989 (1984).
- 15) R.Sobotta, Dissertation, Universität München, 1979.
- 16) R.Gompper und R.Sobotta, Tetrahedron Lett. 1979, 921.
- 17) M.Gillard, C.T.Kint, E.Sonveaux und L.Ghosez, J.Am.Chem.Soc.
101, 5837 (1979).
- 18) H.Meerwein, W.Florian, N.Schön und G.Stopp, Liebigs Ann.
Chem. 641, 1 (1960).
- 19) S.M.Weinreb und R.R.Staib, Tetrahedron 38, 3087 (1982).
- 20) D.L.Boger, Tetrahedron 39, 2869 (1983).
- 21) F.Sainte, B.Serckx-Poncin, A.-M.Hesbain-Frisque und L.Ghosez,
J.Am.Chem.Soc. 104, 1428 (1982).
- 22) U.Heinemann, Dissertation, Universität München, 1979.

- 23) R.Gompper und U.Heinemann, Angew.Chem. 92, 208 (1980);
Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 19, 217 (1980).
- 24) Z.Arnold und A.Holý, Collect.Czech.Chem.Comm. 28, 2040 (1963).
- 25) R.Gompper und U.Heinemann, Angew.Chem. 93, 298 (1981);
Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 20, 297 (1981).
- 26) C.Jutz, Top.Curr.Chem. 73, 125 (1978).
- 27) H.Neunhoeffer und B.Lehmann, Liebigs Ann.Chem. 1977, 1413.
- 28) S.Danishefsky und S.J.Etheredge, J.Org.Chem. 43, 4604 (1978).
- 29) a) S.Danishefsky, T.Kitahara, C.F.Yan und J.Morris,
J.Am.Chem.Soc. 101, 6996, (1979).
b) S.Danishefsky, C.F.Yan, R.K.Singh, R.B.Gammill, P.M.McCurry,
N.Fritsch und J.Clardy, J.Am.Chem.Soc. 101, 7001, (1979).
c) S.Danishefsky, T.Harayama und R.K.Singh,
J.Am.Chem.Soc. 101, 7008 (1979).
d) S.Danishefsky, M.Hirama, N.Fritsch und J.Clardy,
J.Am.Chem.Soc. 101, 7013 (1979).
- 30) S.Danishefsky und M.Kahn, Tetrahedron Lett. 1981, 489.
- 31) E.R.Larson und S.Danishefsky, Tetrahedron Lett. 1982, 1975.
- 32) J.F.Kerwin,Jr. und S.Danishefsky, Tetrahedron Lett. 1982,
3739.
- 33) S.Danishefsky, B.J.Uang und G.Quallich, J.Am.Chem.Soc. 106,
2453 (1984).
- 34) a) S.Danishefsky, D.F.Harvey, G.Quallich und B.J.Uang,
J.Org.Chem. 49, 392 (1984).
b) S.Danishefsky und R.R.Webb II, J.Org.Chem. 49, 1955 (1984).
c) S.Danishefsky, M.Bednarski, T.Izawa und C.Maring,
J.Org.Chem. 49, 2290 (1984).
- 35) T.-H.Chan und P.Brownbridge, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1979,
578.

- 36) T.-H.Chan und P.Brownbridge, Tetrahedron 37, 387 (1981).
- 37) H.C.J.G.van Balen, A.A.Broekhuis, J.W.Scheeren und R.J.F. Nivard, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 98, 36 (1979).
- 38) R.W.Aben und H.W.Scheeren, J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1, 1979, 3132.
- 39) M.Fink, H.Gaier und H.Gerlach, Helv.Chim.Acta 65, 2563 (1982).
- 40) M.E.Jung und C.A.McCombs, Tetrahedron Lett. 1976, 2935.
- 41) Y.Tsuda, T.Ohshima, T.Sano und J.Toda, Heterocycles 19, 2027 (1982).
- 42) G.Simchen und W.Kober, Synthesis 1976, 259.
- 43) K.Krägeloh und G.Simchen, Synthesis 1981, 30.
- 44) T.Nakai und K.Mikami, Chem.Lett. 1978, 1243.
- 45) a) S.Masson und A.Thuillier, Tetrahedron Lett. 1980, 4085.
b) G.Just, P.Potvin und G.H.Hakimelahi, Can.J.Chem. 58, 2780 (1980).
- 46) V.Ratovelomanana und S.Julia, Synth.Comm. 1978, 87.
- 47) F.A.Carey und A.S.Court, J.Org.Chem. 37, 4474 (1972).
- 48) S.Danishefsky, R.McKee und R.K.Singh, J.Org.Chem. 41, 2934 (1976).
- 49) B.M.Trost und A.J.Bridges, J.Am.Chem.Soc. 98, 5017 (1976).
- 50) B.M.Trost, W.C.Vladuchick und A.J.Bridges, J.Am.Chem.Soc. 102, 3548, 3554 (1980).
- 51) S.Hünig und H.Kahanek, Chem.Ber. 90, 238 (1957).
- 52) I.Saito, A.Nakata und T.Matsuura, Tetrahedron Lett. 1981, 1697.
- 53) H.N.Borah, Purabi Devi, J.S.Sandhu und J.N.Baruah, Tetrahedron 40, 1617 (1984).
- 54) G.Hultzs, Dissertation, Universität München 1970.
- 55) M.L.Farmer, W.E.Billups, R.B.Greenlee und A.N.Kurtz, J.Org.Chem. 31, 2885 (1966).

- 56) M.F.Fegley, N.M.Bortnick und C.H.McKeever, J.Am.Chem.Soc. 79, 4140 (1957).
- 57) H.Weingarten und W.A.White, J.Org.Chem. 31, 2874 (1966).
- 58) H.Ahlbrecht, M.Dietz und W.Raab, Synthesis 1983, 231.
- 59) R.Gompper und U.Heinemann, Angew.Chem. 92, 207 (1980);
Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 19, 216 (1980).
- 60) C.Jutz, R.Kirchlechner und H.-J.Seidel, Chem.Ber. 102,
2301 (1969).
- 61) B.V.Matyushenskii, Zh.Vses.Khim.Obshchest. 15 (4), 448 (1970).
- 62) H.Bredereck, F.Effenberger, D.Zeyfang und K.-A.Hirsch,
Chem.Ber. 101, 4036 (1968).
- 63) H.Meerwein, Org.Synth. 46, 113 (1966).
- 64) H.Weingarten und M.Miles, J.Org.Chem. 33, 1506 (1968).
- 65) R.Gompper und R.Sobotta, Angew.Chem. 90, 808 (1978);
Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 17, 760 (1978).
- 66) B.S.Pedersen, S.Scheibye, N.H.Nilsson und S.-O.Lawesson,
Bull.Soc.Chim.Belg. 87, 223 (1978).
- 67) D.H.Aue und D.Thomas, J.Org.Chem. 40, 1349 (1975).
- 68) A.Demoulin, H.Gorissen, A.-M.Hesbain-Frisque und L.Ghosez,
J.Am.Chem.Soc. 97, 4409 (1975).
- 69) a) Y.Nomura, Y.Takeuchi, S.Tomoda und M.M.Ito, Chem.Lett.
1979, 187.
b) Y.Nomura, Y.Takeuchi, S.Tomoda und M.M.Ito, Bull.Chem.
Soc.Jpn. 54, 2779 (1981).
- 70) J.-C.Meslin, A.Reliquet, F.Reliquet, C.Tea-Gokou und
H.Normant, C.R.Acad.Sci.,Ser.C, 286, 397 (1978).
- 71) R.F.Abdulla und R.S.Brinkmeyer, Tetrahedron 35, 1675 (1979).
- 72) H.Bredereck, G.Simchen und F.Effenberger, Chem.Ber. 96, 1350
(1963).

- 73) H.Bredereck, G.Simchen, S.Rebsdat, W.Kantlehner, P.Horn,
R.Wahl, H.Hoffmann und P.Grieshaber, Chem.Ber. 101, 41 (1968).
- 74) T.J.Curphey, Org.Synth., Vol. 51, 142.
- 75) J.D.Wilson, J.S.Wager und H.Weingarten, J.Org.Chem. 36,
1613 (1971).
- 76) A.Knoll und J.Liebscher, Synthesis 1984, 51.
- 77) H.Hartmann und I.Reuther, J.Prakt.Chem. 315, 144 (1973).
- 78) N.Schreiber, Z.Chem. 1870, 168.
- 79) J.-P.Fleury, Heterocycles 14, 1581 (1980).
- 80) a) D.Lloyd und H.McNab, Angew.Chem. 88, 496 (1976).
b) V.Nair und C.S.Cooper, Tetrahedron Lett. 21, 3155 (1980).
- 81) R.Gompper und H.-U.Wagner, Angew.Chem. 88, 389 (1976).
- 82) M.P.Cava, A.A.Deana, K.Muth und M.J.Mitchell, Org.Synth.,
Vol. 5, 944.
- 83) H.Langhals, Z.Phys.Chem., 127, 45 (1981).
- 84) K.Fritzsche und H.Langhals, Chem.Ber. 117, 2275 (1984).
- 85) R.Gompper und M.Sramek, Synthesis 1981, 649.
- 86) P.Papini, M.Ridi und S.Checchi, Gazz.Chim.Ital. 90, 1399
(1960).
- 87) Y.Usui, Y.Hara, N.Shimamoto, S.Yurugi und T.Matsuda,
Heterocycles 3, 155 (1975).
- 88) C.Graebe, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 29, 2804 (1896).
- 89) PPP-Programm, H.-U.Wagner, Universität München 1984.
- 90) R.H.Thomson in S.Patai, The Chemistry of the Quinonoid
Compounds, John Wiley & Sons, London 1974, S.143.
- 91) a) J.Banville und P.Brassard, J.Chem.Soc., Perkin Trans 1,
1976, 1852.
b) J.Banville und P.Brassard, J.Org.Chem. 41, 3018 (1976).
- 92) a) G.Roberge und P.Brassard, Synthesis 1981, 381.
b) G.Roberge und P.Brassard, J.Org.Chem. 46, 4161 (1981).
- 93) C.Brisson und P.Brassard, J.Org.Chem. 46, 1810 (1981).

- 94) K.T.Potts, D.Bhattacharjee und E.B.Walsh, J.Chem.Soc.,
Chem.Comm. 1984, 114.
- 95) a) R.Huot und P.Brassard, Can.J.Chem. 52, 838 (1974).
b) J.R.Lewis und J.Paul, Z.Naturforsch., 32 B (12), 1473
(1977).
- 96) K.Krohn, Tetrahedron Lett. 21, 3557 (1980).
- 97) K.Tolkiehn und K.Krohn, Chem.Ber. 113, 1575 (1980).
- 98) P.Cano, A.Echavarren, P.Prados und F.Farina, J.Org.Chem. 48,
5373 (1983).
- 99) D.W.Cameron, G.I.Feutrill und P.G.McKay, Tetrahedron Lett.
22, 701 (1981).
- 100) D.W.Cameron, G.I.Feutrill und P.G.McKay, Aust.J.Chem. 35,
2095 (1982).
- 101) C.Liebermann und W.Wense, Liebigs Ann.Chem. 240, 297 (1887).
- 102) S.Niementowski, J.Frühling und R.Joszt, Chem.Abstr. 22,
2167 (1928).
- 103) G.P.Arsenault, Tetrahedron Lett. 45, 4033 (1965).
- 104) D.W.Cameron, K.R.Deutscher und G.I.Feutrill, Tetrahedron
Lett. 21, 5089 (1980).
- 105) M.Croisy-Delcey und E.Bisagni, J.Chem.Soc., Chem.Comm.
1984, 897.
- 106) A.Etienne und Y.Lepage, C.R.Rech., 240, 1233 (1955).
- 107) M.P.Cava, A.A.Deana und K.Muth, J.Am.Chem.Soc. 81, 6458
(1959).
- 108) J.G.Smith und P.W.Dibble, J.Org.Chem. 48, 5361 (1983).
- 109) J.F.W.McOmie und D.H.Perry, Synthesis 1973, 416.
- 110) J.Laduranty, L.Lepage und Y.Lepage, Can.J.Chem. 58, 1161
(1980).
- 111) B.A.Keay, D.K.W.Lee und R.Rodrigo, Tetrahedron Lett. 21,
3663 (1980).

- 112) J.C.Carretero, J.C.Cuevas, A.Echavarren, F.Farina und P.Prados, J.Chem.Res. (S), 1984, 6.
- 113) H.Raudnitz, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 62, 509 (1929).
- 114) H.Brockmann und W.Müller, Chem.Ber. 92, 1164 (1959).
- 115) H.Brockmann, P.Boldt und J.Niemeyer, Chem.Ber. 96, 1356 (1963).
- 116) H.Brockmann und E.Wimmer, Chem.Ber. 96, 2399 (1963).
- 117) H.Brockmann, J.Niemeyer und W.Rode, Chem.Ber. 98, 3145 (1965).
- 118) Z.-i.Horii, T.Momose und Y.Tamura, Chem.Pharm.Bull. 13 (7), 797 (1965).
- 119) Z.-i.Horii, H.Hakusui, T.Momose und E.Yoshino, Chem.Pharm. Bull. 16, 1251 (1968).
- 120) Y.Tamura, M.Sasho, S.Akai, A.Wada und Y.Kita, Tetrahedron 49, 4539 (1984).
- 121) F.Arcamone, G.Cassinelli, G.Franceschi, R.Mondelli, P.Orezzi und S.Penco, Gazz.Chim.Ital. 100, 949 (1970).
- 122) C.M.Wong, R.Schwenk, D.Popien und T.-L.Ho, Can.J.Chem. 51, 466 (1973).
- 123) W.W.Lee, A.P.Martinez, T.H.Smith und D.W.Henry, J.Org.Chem. 41, 2296 (1976).
- 124) K.Krohn und K.Tolkiehn, Chem.Ber. 112, 3453 (1979).
- 125) T.R.Kelly, J.Vaya und L.Ananthasubramanian, J.Am.Chem.Soc. 102, 5983 (1980).
- 126) M.Braun, Tetrahedron Lett. 21, 3871 (1980).
- 127) B.L.Chenard, M.G.Dolson, A.D.Sercel und J.S.Swenton, J.Org.Chem. 49, 318 (1984).
- 128) M.E.Jung und J.A.Lowe, J.Org.Chem. 42, 2371 (1977).
- 129) J.S.Swenton und P.W.Raynolds, J.Am.Chem.Soc. 100, 6188 (1978).

- 130) K.Krohn und K.Tolkiehn, Tetrahedron Lett. 42, 4023 (1978).
- 131) F.A.J.Kerdesky, R.J.Ardecky, M.V.Lakshmikantham und M.P.Cava, J.Am.Chem.Soc. 103, 1992 (1981).
- 132) P.C.Bulman-Page und S.V.Ley, J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1 1984, 1847.
- 133) C.Weizmann, L.Haskelberg und T.Berlin, J.Chem.Soc. 1939, 398.
- 134) H.Decker und E.Laube, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 39, 115 (1906).
- 135) A.Allais, Ann.Chim. (Paris) 12, 739 (1947).
- 136) H.Labhart, Helv.Chim.Acta 40, 1410 (1957).
- 137) R.H.Peters und H.H.Sumner, J.Chem.Soc. 1953, 2101.
- 138) D.H.R.Barton, J.H.Bateson, S.C.Datta und P.D.Magnus, J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1, 1976, 503.
- 139) W.W.Lee, A.P.Martinez, T.H.Smith und D.W.Henry, J.Org.Chem. 41, 2296 (1976).
- 140) a) D.S.Acker und W.R.Hertler, J.Am.Chem.Soc. 84, 3370 (1962).
- b) L.R.Melby, R.J.Harder, W.R.Hertler, W.Mahler, R.E.Benson und W.E.Mochel, J.Am.Chem.Soc. 84, 3374 (1962).
- c) W.R.Hertler, H.D.Hartzler, D.S.Acker und R.E.Benson, J.Am.Chem.Soc. 84, 3387 (1962).
- 141) B.P.Bespalov und V.V.Titov, Russ.Chem.Rev. 44, 1091 (1975).
- 142) M.R.Bryce und L.C.Murphy, Nature (London) 309, 119 (1984).
- 143) T.H.Maugh, Science 222, 606 (1983).
- 144) J.Ferraris, D.O.Cowan, V.Walatka,Jr. und J.H.Pearlstein, J.Am.Chem.Soc. 95, 948 (1973).
- 145) E.M.Engler und V.V.Patel, J.Am.Chem.Soc. 96, 7376 (1974).
- 146) M.J.Da Silva, M.I.El Seoud, F.Perracini und O.A.El Seoud, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1976, 455.
- 147) S.Chatterjee, J.Chem.Soc. (B), 1170 (1967).

- 148) H.-U.Wagner, Dissertation Universität München, 1967.
- 149) R.Gompper, H.-U.Wagner und E.Kutter, Chem.Ber. 101, 4123 (1968).
- 150) H.-J.Müller, Dissertation Universität München, 1970.
- 151) C.Jutz, R.-M.Wagner, A.Kraatz und H.-G.Löbering, Liebigs Ann.Chem. 1975, 874.
- 152) F.Effenberger und R.Niess, Angew.Chem. 79, 1100 (1967).
- 153) C.Jutz und R.-M.Wagner, Angew.Chem. 84, 299 (1972).
- 154) F.Krollpfeiffer, Liebigs Ann.Chem. 430, 214 (1923).
- 155) M.-F.Moreau-Hochu und P.Caubere, Tetrahedron 33, 955 (1977).
- 156) P.E.Fanta, Synthesis 1974, 9.
- 157) W.E.Bachmann und R.A.Hoffman, Org.React. II, 224 (1944).
- 158) A.McKillop, A.G.Turrell, D.W.Young und E.C.Taylor, J.Am.Chem.Soc. 102, 6504 (1980).
- 159) G.Friedmann, M.Brini, P.Ederle, J.Gasser, P.-J.Holderith, M.Vernois und J.-M.Widmaier, Bull.Soc.Chim.Fr. 1970, 706.
- 160) H.Eilingsfeld, M.Seefelder und H.Weidinger, Chem.Ber. 96, 2671 (1963).
- 161) H.Neunhoeffer und H.-W.Frühauf, Liebigs Ann.Chem. 758, 120 (1972).
- 162) N.Furukawa, S.Ogawa, T.Kawai und S.Oae, J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1 (1984), 1839.
- 163) J.Bernstein, B.Stearns, E.Shaw und W.A.Lott, J.Am.Chem.Soc. 69, 1151 (1947).
- 164) P.R.Hammond, Chem.Abstr. 84, 137228j (1976).
- 165) G.Simchen, H.Hoffmann und H.Bredereck, Chem.Ber. 101, 51 (1968).
- 166) G.B.Bennett, R.B.Mason, L.J.Alden und J.B.Roach,Jr., J.Med.Chem. 21, 623 (1978).
- 167) Y.-i Lin, S.A.Lang,Jr., M.F.Lovell und N.A.Perkinson, J.Org.Chem. 44, 4160 (1979).

- 168) H.Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- 169) H.Bredereck, F.Effenberger und H.Botsch, Chem.Ber. 97, 3397 (1964).
- 170) T.Nishio und Y.Omote, Synthesis 1980, 390.
- 171) W.Ruske und M.Keilert, Chem.Ber. 94, 2695 (1961).
- 172) B.A.Arbuzov, N.N.Zobova, A.V.Aganov und O.V.Sofronova, Izv.Akad.Nauk. SSSR, Ser.Khim. 712 (1975).
- 173) Z.Arnold und A.Holý, Collect.Czech.Chem.Comm. 28, 869 (1963).
- 174) J.Heinze, Angew.Chem. 96, 823 (1984).
- 175) G.A.Mabbott, J.Chem.Educ. 60, 697 (1983).
- 176) P.T.Kissinger und W.R.Heineman, J.Chem.Educ. 60, 702 (1983).
- 177) K.Deuchert und S.Hünig, Angew.Chem. 90, 927 (1978); Angew. Chem., Int.Ed.Engl. 17, 875 (1978).
- 178) R.W.Baldock, P.Hudson, A.R.Katritzky und F.Soti, J.Chem. Soc., Perkin Trans. 1 (1974), 1422.
- 179) W.M.Schwarz, E.M.Kosower und I.Shain, J.Am.Chem.Soc. 83, 3164 (1961).
- 180) a) E.M.Kosower und E.J.Poziomek, J.Am.Chem.Soc. 86, 5515 (1964).
b) E.M.Kosower und J.L.Cotter, J.Am.Chem.Soc. 86, 5524 (1964).
- 181) J.Hermolin, M.Levin, Y.Ikegami, M.Sawayanagi und E.M.Kosower, J.Am.Chem.Soc. 103, 4795 (1981).
- 182) D.H.Geske und A.H.Maki, J.Am.Chem.Soc. 82, 2671 (1960).
- 183) A.H.Maki und D.H.Geske, J.Am.Chem.Soc. 83, 1852 (1961).
- 184) E.Bacher, Dissertation, Universität München, 1984.
- 185) a) W.Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4.Aufl., Bd. I/2, S.765, Thieme, Stuttgart 1975.
b) Organikum, 14. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1975.

Lebenslauf

Maria Sramek

2.6. 1954 Geboren in Herrsching/Starnberg
Eltern: Dr. Josef Sramek, Journalist
Viera Sramek, geb. Cacko
Staatsangehörigkeit: USA

Sept. 1960 Eintritt in die Volksschule an der Gebele-
strasse, München

Sept. 1964 Übertritt an das Gymnasium am Anger, München

Juni 1973 Reifeprüfung

Nov. 1973 Beginn des Studiums der Chemie an der Ludwig-
Maximilians-Universität in München

Nov. 1976 Diplomchemiker-Vorprüfung

Nov. 1978 Mündlicher Teil der Diplomchemiker-Haupt-
prüfung

Nov. 1978- Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung
Aug. 1979 von Prof. Dr. Rudolf Gompper

seit Dez. 1979 Anfertigung der Dissertation unter Anleitung
von Prof. Dr. Rudolf Gompper

